UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GABRIELA ARAUJO VALENCIA

Estudo das características de dispersão de suspensões de carbonato de cálcio

São Paulo

2017

GABRIELA ARAUJO VALENCIA

Estudo das características de dispersão de suspensões de carbonato de cálcio

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Valencia, Gabriela Araujo
Estudo das características de dispersão de suspensões de carbonato de cálcio / G. A. Valencia -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
174 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Viscoelasticidade 2.Tensão Superficial 3.Capilaridade 4.Método de Vane 5.Mobilidade eletroforética I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

AGRADECIMENTOS

Especialmente a meus pais, Marcia e Fernando, e meus irmãos, Fabio, Julia e Felipe, que sempre me incentivaram, orgulharam-se e apoiaram durante o desenvolvimento do mestrado.

A meu namorado e colega de trabalho Ken que sempre me incentivou, apoiou e ajudou com muita paciência no desenvolvimento pessoal e do trabalho.

Ao Prof. Rafael Pileggi pela orientação e confiança de realizar pesquisa em um tema não convencional no laboratório, pelos ensinamentos profissionais e pessoais.

Ao Prof. Douglas Gouvêa por permitir utilizar equipamentos e suprimentos do Laboratório de Processos Cerâmicos, me auxiliar na compreensão dos resultados de potencial zeta. Agradeço também seus alunos Kimie, Lorena, Deise e Túlio pelas conversas, encontros e ajuda durante os ensaios.

Ao Prof. Vanderley John pelas contribuições sempre muito pertinentes e por sempre estar disponível e presente.

A Engracia Bartuciotti por cuidar de todos, sempre disposta em auxiliar qualquer problema, especialmente tramites administrativos.

Ao Mário Takeashi, técnico do laboratório, por toda a ajuda sempre, especialmente na montagem do aparato.

A Wandrea Dantas por me ajudar a resolver problemas burocráticos sempre com muita simpatia.

Aos colegas de laboratório Winnie, Yazmin, Daniele, Max, Daniel, Franco, Marcel e Marco, pela convivência diária, conversas e auxílio nos ensaios. Especialmente a Liz por sempre estar disposta a ajudar e me ouvir com muito carinho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Some people want it to happen, some wish it would happen, others make it happen

Michael Jordan

RESUMO

O presente trabalho tem como proposição investigar a hipótese de que a diminuição da tensão superficial do líquido favorece o comportamento reológico de suspensões concentradas, uma vez que as partículas estão mais próximas e a contribuição da força de capilaridade possivelmente aumenta. Como suspensões concentradas tendem ao comportamento viscoelástico, investigou-se métodos reológicos propícios para analisar possíveis consequências devido à alteração da tensão superficial da água. Foram utilizados dois carbonatos de cálcio equivalentes (P1 e P5) que se diferenciam pela distribuição granulométrica. Utilizou-se dois dispersantes de mercado e etilenoglicol como modificadores de tensão superficial. A análise de superfície pelo ensaio de potencial zeta, revelou carga superficial positiva. Embora os pós sejam equivalentes, a mobilidade eletroforética do P5 é menor. Verificou-se que o íon cálcio é determinante do potencial. Verificou-se contribuição eletrostática apenas dos dispersantes. O ensaio de gota pendente constatou diminuição da tensão superficial da água com os três aditivos. Ensaios de ascensão capilar pelo método de Washburn revelaram maiores ângulos de contato para ensaios com aditivos, sendo menor para P5. Avaliou-se geometrias e métodos reológicos a fim de selecionar bom conjunto para medidas de viscoelasticidade, sendo oscilatório de tensão e geometria vane escolhidos. O acréscimo dos dispersantes resultou em menores valores de G' e tensões de escoamento, enquanto o etilenoglicol resultou em maiores. Não há relação clara entre valores calculados de ângulo de contato e mobilidade eletroforética. Os ensaio reológicos e de mobilidade relacionaram-se apenas para os dispersantes. A hipótese foi verificada pelos valores de tensão de escoamento e IPS. Para os dispersantes, foi possível observar comportamento próximo à hipótese, quanto menor foi a tensão superficial do líquido, menores valores de tensão para menores IPS. Explorou-se também a hipótese pelos ensaios de ângulo de contato, observou-se novamente curva próxima a hipótese. Embora necessidade de mais ensaios, o presente trabalho contribuiu para metodologia de exploração de características de superfície, dispersão e reológicas de suspensões concentradas.

Palavras-chaves: Viscoelasticidade. Tensão superficial. Capilaridade. Método de Vane. Mobilidade eletroforética.

ABSTRACT

The proposition of the present work is to investigate the hypothesis that the reduction of the surface tension of the liquid favors the rheological behavior of concentrated suspensions, since the particles are closer and the contribution of capillarity forces possibly increases. As concentrated suspensions tend to viscoelastic behavior, rheological methods were examined to analyze possible consequences due to changes of surface tension of the water. Two equivalent calcium carbonates (P1 and P5) were used and differ by particle-size distribution. Two market dispersants and ethylene glycol were used as surfactant. Surface analysis by the zeta potential test revealed positive surface charge and, although the powders are equivalent, the electrophoretic mobility of P5 is lower. The reults show that calcium is potential determining ion. Electrostatic contribution was found only for the dispersants. Pendant drop test showed a decrease in the surface tension of the water with the three additives. Washburn capillary rise technique estimated greater contact angles for tests with additives and lower ones for P5. Rheological geometries and methods were evaluated in order to select good set for viscoelasticity measurements, choosing oscillatory stress sweep and vane geometry. The addition of the dispersants resulted in lower values G 'and yield stress, while ethylene glycol resulted in higher values. There is no clear relation between contact angle and electrophoretic mobility. The rheological and eletrophoretic mobility showed relation only for dispersants. The hypothesis was verified by the values yield stress and IPS. For the dispersants, it was possible to observe behavior close to the hypothesis, the lower the surface tension of the liquid, the lower the yield stress for lower IPS. The hypothesis was also explored by the contact angle tests, a curve next to the hypothesis was observed again. Although the need for more tests, the present work contributed to the methodology of exploration of surface characteristics, dispersion and rheological characteristics of concentrated suspensions.

Keywords: Viscoelasticity. Surface tension. Capillarity. Vane method. Electrophoretic mobility.

SUMÁRIO

1 Introdução 9

1.1 Objetivo 11

2 Fundamentos de dispersões 12

2.1 Forças de interação de partículas 12

2.2 Dupla Camada Elétrica e Potencial Zeta 15

2.3 Teoria de DLVO 19

2.4 Estabilização de partículas 21

3 Fundamentos de superfície 24

3.1 Tensão superficial e tensoativos 24

3.2 Molhabilidade e ângulo de contato 25

4 Reologia 32

4.1 Conceito de viscosidade e tensão de escoamento 32

4.2 Viscoplasticidade e viscoelasticidade 34

4.3 Modelos reológicos 35

4.4 Reologia de suspensões 37

5 Reometria 45

5.1 Reômetro rotacional 45

5.2 Métodos de ensaio reológico 48

5.2.1 Ensaios de fluxo 49

5.2.1.1 Rampa de taxa de cisalhamento 49

5.2.1.2 Ensaio de taxa de cisalhamento constante (*stress growth*) 50

5.2.1.3 Rampa de tensão de cisalhamento (*stress ramp*) 51

5.2.2 Fluência e recuperação (*creep recovery*) 52

5.2.3 Oscilatório 54

5.3 Método de Vane 58

6 Carbonato de cálcio: propriedades físicas, de superfície e reológicas 60

7 Hipótese proposta 69

8 Materiais 71
9 Métodos 72
9.1 Caracterização de partículas 72
9.2 Propriedades de superfície 74
9.2.1 Mobilidade eletroforética 74
9.2.2 Molhabilidade e ângulo de contato 76
9.3 Propriedades reológicas 79
10 Resultados e Discussões 84
10.1 Caracterização de partículas 84
10.2 Propriedades de superfície 89
10.2.1 Mobilidade eletroforética 90
10.2.1.1 Análise em função do tempo 90
10.2.1.2 Titulação básica 93
10.2.1.3 Acréscimo de aditivo 98
10.2.2 Ângulo de contato 100
10.2.2.1 Equipamento comercial 102
10.2.2.2 Aparato simplificado - método modificado de Washburn 107
10.3 Propriedades reológicas 112
10.3.1 Primeira Etapa: Exploração das geometrias e ensaios reológicos 112
10.3.1.1 Fluxo – Rampa de taxa de cisalhamento 113
10.3.1.2 Fluxo – Ensaio de taxa de cisalhamento constante 114
10.3.1.3 Fluxo - Rampa de tensão de cisalhamento 118
10.3.1.4 Fluência e Recuperação 125
10.3.1.5 Oscilatórios 128
10.3.1.6 Escolha do conjunto geometria-método 133
10.3.2 Segunda Etapa: Análise reológica 135
10.3.2.1 Concentração volumétrica 136
10.3.2.2 Acréscimo de aditivo - mesma concentração volumétrica 138
10.3.2.3 Comparação entre aditivos 147
10.4 Correlações: ângulo de contato, mobilidade e propriedades reológicas 150

10.5 Investigando hipótese proposta 155
11 Conclusões 161
12 Sugestões para futuros trabalhos 165
13 Referências bibliográficas 167

1 Introdução

O comportamento reológico de suspensões de partículas finas concentradas desempenha importante papel em diversas indústrias, como processamento cerâmico, argamassas e concretos, cosméticos, alimentos e fármacos, seja durante o preparo, transporte, manuseio ou conformação (FLATT; BOWEN, 2006). Durante o uso dessas suspensões é primordial estabelecer critérios de controle das propriedades reológicas e estabilidade física, garantindo requerida concentração de sólidos, fluidez e estabilidade contra sedimentação, separação de fase e aglomeração. Para tal, é necessário entendimento dos fatores que afetam o comportamento reológico, para que se torne possível previsão e controle do mesmo.

As propriedades reológicas podem ser vistas como resposta das interações coloidais, forças de superfície, interações superficiais e interfaciais que governam a estrutura e reorganização macroscópica no estado fluido e microestrutura dos materiais quando secos. Suspensões diluídas tem comportamento próximo ao do fluido, muitas vezes Newtoniano, com modelos e previsões melhores resolvidas. No entanto, suspensões concentradas passam apresentar propriedades viscoelásticas (KUGGE; DAICIC, 2004), no qual somam-se propriedades de sólidos. Valores de tensão de escoamento e viscosidade aumentam, dificultando sua quantificação. Métodos reológicos de medição de propriedades de suspensões concentradas em reômetros rotacionais devem ser explorados, como rampa de tensão ou taxa de cisalhamento, ensaio de taxa de cisalhamento constante, fluência e recuperação e ensaios oscilatórios de varredura de amplitude e tensão. Diversos modelos reológicos foram propostos que se dedicam ao entendimento e previsão das propriedades reológicas com a concentração de sólidos, como modelo de Eistein, Krieger-Dogherty, Quemada (DÖRR; SADIKI; MEHDIZADEH, 2012) ou mais recente como o modelo de YODEL (FLATT; BOWEN, 2006) de previsão de valores de tensão de escoamento e o modelo de Interferência (OLIVEIRA et al., 2000; PILEGGI; STUDART; PANDOLFELLI, 2000) de previsão de viscosidade considerando tamanho de partículas, a distância que as separa e quantidade de material presente.

Forças interparticulares provenientes de forças de dispersão, interações eletrostáticas das superfícies com carga, forças estéricas devida à adsorção de polímeros,

capilaridade e interações hidrodinâmicas desempenham grande papel na tentativa de entender e prever as propriedades reológicas das suspensões concentradas. Assim sendo, é importante conhecer a dispersibilidade do sólido no líquido, cargas da superfície, molhabilidade e mobilidade das partículas.

Dessa forma, o campo de estudo que visa compreender e prever o comportamento reológico de suspensões concentradas em função de propriedades físicas, como concentração volumétrica, distribuição de tamanho de partículas e propriedades químicas da superfície apresenta-se como campo de grande possibilidade e necessidade de exploração, beneficiando diversas indústrias.

No caso da indústria de materiais de construção civil, é crescente a busca por diminuição do recurso ecologicamente crítico, o cimento, que contribui principalmente para o efeito estufa devido grande quantidade de dióxido de carbono liberado (BENHELAL et al., 2013). Uma das estratégias é substituir parte do cimento por outros materiais compatíveis e/ou diminuir o uso de água e, consequentemente, diminuir o uso do cimento para atingir certa resistência, tornando a suspensão mais concentrada. Nesse contexto que se escolheu o fíler calcítico como material particulado de estudo, largamente utilizado como adição em suspensões cimentícias, apresenta efeito de diluição restando mais água para a hidratação do cimento, forma pontos de nucleação, participa das reações de hidratação das fases aluminato (BIZZOZERO; SCRIVENER, 2015) e contribui para o empacotamento das partículas (RAMEZANIANPOUR et al., 2009). Ademais, trata-se de um pó inerte, com baixa solubilidade e pH semelhante a suspensões cimentícias, favorecendo sua escolha. Aliado ao fíler calcítico, foram escolhidos aditivos dispersantes comumente empregados em construção civil para modificação da tensão superficial do líquido e favorecimento da dispersão, além do etilenoglicol, líquido polar com tensão superficial menor que a da água.

Assim sendo, vê-se necessário o beneficiamento da previsão e controle do comportamento reológico de suspensões concentradas e possivelmente prever propriedades através de modelos. Para tal, é importante explorar métodos reológicos de análise de suspensões concentradas a fim de investigar possíveis efeitos devido à alteração da tensão superficial do líquido na dispersão dessas suspensões.

1.1 Objetivo

Esse trabalho tem como objetivo investigar a hipótese de que a diminuição da tensão superficial do líquido afeta o comportamento reológico de suspensões concentradas. Para tal, buscou-se correlacionar fundamentos de dispersões, de superfície e reológicos para compreender o comportamento viscoelástico de suspensões de carbonato de cálcio ao se modificar a tensão superficial do líquido com uso de aditivos.

2 Fundamentos de dispersões

Dispersões são consideradas sistemas estáveis constituídos de uma fase líquida no qual as partículas, ou fase descontínua, estão dispersas. Admite-se que as partículas estão, de forma relativa, uniformemente distribuídas na fase líquida e que a solubilização seja pequena.

2.1 Forças de interação de partículas

Em materiais com dimensões menores que 100 μm, as forças de superfície predominam sobre as forças de massa, uma vez que a área superficial específica (área/massa) é elevada, favorecendo a aglomeração quando dispersas. As principais forças atuantes na superfície de partículas imersas em meio líquido são força de *van der Waals*, forças eletrostáticas, forças devido ao movimento Browniano, forças de solvatação, hidrodinâmicas, capilaridade e forças estéricas (KOOS; WILLENBACHER, 2011).

A força interparticular de *van der Waals* é também conhecida como força de dispersão. É uma força de curta distância e tem origem na interação entre dipolos elétricos permanentes ou induzidos. Para duas partículas idênticas, essa interação será sempre atrativa (FLATT, 2004). É diretamente proporcional ao diâmetro e pode manter partículas aglomeradas.

As forças eletrostáticas provêm principalmente do desequilíbrio de cargas na superfície das partículas, devido a ligações insaturadas quando em suspensão. Dessa forma, a superfície das partículas não apresenta neutralidade elétrica, atraindo partículas ou íons de sinal oposto ou repelindo aqueles de mesmo sinal.

O movimento Browniano depende fortemente do tamanho das partículas, uma vez que apenas afeta partículas menores que 1 μm, que são carregadas de forma aleatória pelos movimentos térmicos das moléculas do líquido.

Forças de solvatação surgem da adsorção do solvente polar (meio contínuo) na superfície de partículas polares separadas por uma camada fina de solvente (<3 nm), resultando em forças repulsivas de curta distância. (ZHANG, 2013). Aparentemente

simples, não há uma teoria sólida capaz de prever a variação da pressão de solvatação. (PARSEGIAN; ZEMB, 2011)

Forças hidrodinâmicas ocorrem devido ao movimento relativo entre as partículas e o líquido que as circunda, quando as suspensões são impostas ao fluxo. Ao se adicionar uma partícula dentro de um líquido, há perturbação hidrodinâmica das linhas de fluxo, o que leva ao aumento da dissipação de energia e aumento da viscosidade. Para partículas maiores que coloides (>1 μm), as forças hidrodinâmicas podem dominar o sistema e dependem da concentração de sólidos, distribuição de tamanho e forma das partículas e viscosidade do meio líquido. (ZHOU; SCALES; BOGER, 2001)

As forças de capilaridade são forças resultantes da formação de menisco entre duas superfícies pelo líquido. As moléculas de líquido estão sujeitas a forças de coesão entre elas e forças de adesão entre ela e outros materiais. Podem ser atrativas ou repulsivas, devido a ponte capilar ser côncava ou convexa. No caso de dispersões, grande parte da adesão entre as partículas pode vir da força capilar formada pela área de contato de duas partículas vizinhas, que necessariamente criam um espaço estreito em torno da área de contato. As pontes capilares entre partículas podem ser formadas por líquido ou pelo ar. No caso de uma ponte capilar formada por um líquido, a força capilar de atração é causada por dois motivos: a própria tensão de superfície do líquido aproxima as partículas no perímetro do menisco e a pressão no interior do menisco é menor se comparada à pressão externa, devido à curvatura do menisco. (BUTT; KAPPL, 2009)

Dessa forma, a força capilar é composta por duas partes: a pressão da Laplace dentro do líquido (ou ar) e a tensão de superfície atuando na interface. A força capilar depende do formato da ponte formada, volume de líquido, distância entre superfícies, tensão de superfície do líquido e ângulo de contato. A equação de Young-Laplace (Equação 2.1) relaciona a curvatura da interface da fase líquida à diferença de pressão entre as superfícies ΔP do líquido, uma vez que a pressão é maior no lado côncavo, na premissa que o volume do líquido é pequeno a ponto de desprezar a gravidade:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \qquad 2.1$$

Em que, γ é a tensão de superfície do líquido, r_1 e r_2 são os raios principais de curvatura que descrevem a interface, referindo-se a planos perpendiculares entre si. Diversas soluções para cálculo da força capilar foram sugeridas para diversas superfícies, rugosidade, tamanho de partícula e formato da ponte (BUTT; KAPPL, 2009). No caso de esferas de mesmo raio (r) e não rugosas, a força capilar ($F_{capilar}$) está representada na Equação 2.2. Em que θ é o ângulo de contato do líquido na interface sólido/líquido/gás.

$$F_{capilar} = 2\,\pi\, r\gamma \cos\theta \qquad 2.2$$

Em sistemas granulares, quando os grãos são molhados, seja pela adição de água ou pela condensação devido à umidade do ambiente, cria-se uma rede de grãos conectado de forma a criar pontes pendulares (*pendular bridges*), que possibilita a formação de estruturas complexas, como um castelo de areia.

Em suspensões, as forças capilares podem ser reproduzidas adicionando pequenas quantidades de outro líquido não miscível ao já presente na suspensão, conseguindo molhar mais ou menos o sólido. O resultado é a formação de uma rede de partículas, provocando aglomeração. Se o segundo líquido molhar mais a partícula, a suspensão está no estado chamado de estado pendular (*pendular state*). Caso o segundo líquido molhe menos, a suspensão está no chamado estado capilar (*capillary state*). (HOFFMANN; KOOS; WILLENBACHER, 2014)

No caso de suspensões, é comum a adsorção de moléculas na superfície para melhorar características de dispersão através de efeitos eletrostáticos, de capilaridade e estéricos (FLATT, 2004). Forças estéricas decorrem da ocupação física de um componente. No caso de uma partícula, pode haver moléculas adsorvidas na sua superfície que agem como barreiras mecânicas contra o contato direto da superfície por outra partícula.

O balanço entre as forças que atuam sobre as partículas determina estabilidade ou instabilidade de uma suspensão. Durante o fluxo, o balanço das forças irá afetar as distâncias interparticulares e consequentemente aumentar a fricção das partículas, favorecer a aglomeração e aumentar a viscosidade, logo impactando no comportamento reológico de suspensões.

2.2 Dupla Camada Elétrica e Potencial Zeta

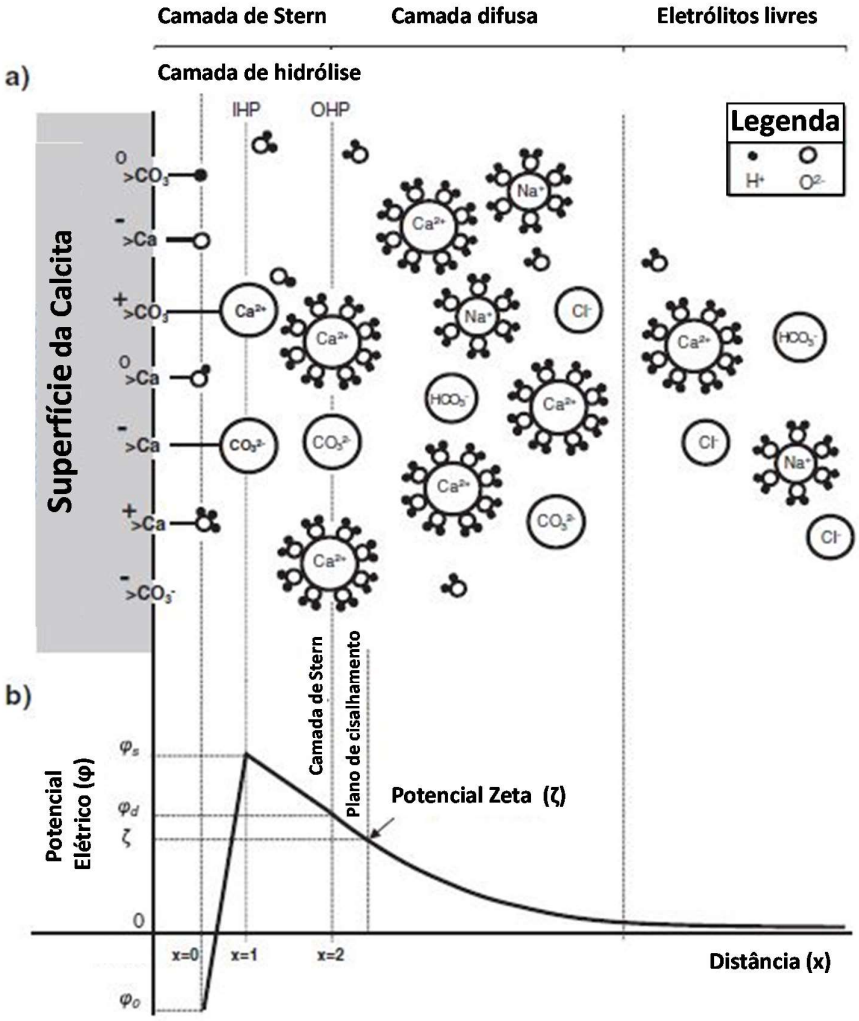
A teoria que relaciona as forças de atração de *van der Waals* e repulsão eletrostática entre duas partículas em função de sua distância é a teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek). Quando imersa em um meio polar, uma partícula apresenta cargas em sua superfície que tem origem: na dissociação ou reação de grupos na superfície, como –OH em óxidos, que reagem com íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) da solução, sendo portanto dependentes do pH; na dissolução preferencial de um íon da superfície, por exemplo o cloro do cloreto de prata dissolve rapidamente deixando a superfície rica em prata; e/ou na adsorção de íons da solução ou de moléculas na superfície, por exemplo de polímeros. Para atingir a neutralidade elétrica, a carga de superfície (σ_0) é neutralizada por uma contra carga igual a partir dos íons da solução: aqueles de carga contrária à da superfície (contraíons) são atraídos para próximo da superfície e íons de mesmo sinal (coíons) são repelidos.

Como consequência, próxima à superfície há uma camada de contraíons fortemente ligados. No modelo mais simples, essa camada é conhecida como camada de Stern no qual o potencial elétrico da superfície decai linearmente. Há ainda modelos mais elaborados, conforme Figura 2-1 (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017), para o caso de calcita, material de estudo desse trabalho. A camada de Stern pode ser subdividida em uma primeira camada, a camada de hidrólise, imediatamente adjacente à superfície mineral resultado das reações de protonação e desprotonação. A camada seguinte pode ser subdividida em camada interna e externa de Helmholtz, IHL – *inner Helmholtz layer* e OHL – *outer Helmholtz layer*, respectivamente. Na camada interna, os íons estão especificamente adsorvidos na superfície mineral, enquanto na camada externa os íons estão tipicamente hidratados, que não adentram na camada interna mas que interagem com a carga da superfície através de forças eletrostáticas (DELGADO et al., 2007). Cada subdivisão apresenta respectivo decaimento linear do potencial (Figura 2-1 b).

Nem sempre os íons da camada de Stern compensam a carga, por exemplo, a geometria pode dificultar a aproximação e ligação desses íons. Dessa forma, outros íons são atraídos, permanecendo fora da camada de Stern. Essa camada mais externa é conhecida como camada difusa, que possui maior mobilidade e é governada por forças eletrostáticas (DELGADO et al., 2007). A concentração de contraíons que

circundam a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância e a concentração de coíons aumenta gradualmente. À grande distância, as cargas estão em equilíbrio e o potencial elétrico é nulo. A camada de Stern e a camada difusa formam assim uma nuvem iônica ao redor da partícula conhecida como dupla camada elétrica (DCE), apresentada na Figura 2-1, no qual, ψ_0 é o potencial elétrico da superfície, ψ_S é o potencial da camada interna de Helmholtz (x=1), ψ_d é o potencial da camada de Stern (x=2) e ζ o potencial no plano de cisalhamento ou potencial zeta.

Figura 2-1 – (a) Representação esquemática da dupla camada elétrica da interface calcita e água. A camada de Stern é descrita por três planos: x=0 corresponde à camada de hidrólise no qual H^+ e OH^- estão quimicamente ligados aos íons da superfície mineral; x=1 representa a camada interna de Helmholtz; x=2 representa a camada externa de Helmholtz. (b) Representação da variação do potencial elétrico de superfície com a distância da superfície da calcita. A superfície do mineral é negativamente carregada, consistente ao modelo de complexação (HEBERLING et al., 2011), mas o potencial zeta é positivo pela adsorção dos íons determinantes de potencial (PDI) Ca^{2+} e CO_3^{2-}.



Fonte: adaptado de Al Mahrouqi, Vinogradov e Jackson (2017)

As espécies iônicas presentes na solução podem interagir de duas formas com a superfície: indiferente ou determinante do potencial de superfície (DELGADO et al., 2007; GUIMARÃES, 2008). Íons indiferentes permanecem na DCE, pois não sofrem adsorção específica na superfície, estão ligados fracamente à superfície resultado da interação puramente eletrostática. Ao aumentar a concentração desses, há mudança do perfil de decaimento do potencial devido compressão da DCE. Os íons determinantes do potencial (*Potential Determining Ions* – PDIs), por outro lado, estão localizados na camada de Stern, pois adsorvem especificamente na superfície, resultado da afinidade química ou específica entre as espécies além da interação eletrostática.

A partir da camada de Stern, o potencial elétrico (ψ) cai exponencialmente com a distância (D). No caso particular no qual se considera baixo o potencial de Stern, conhecido como aproximação de Debye-Hückel, o potencial pode ser descrito em função do valor de κ, conhecido como parâmetro de Debye, e do potencial inicial (ψ_0), apresentado na Equação 2.3

$$\psi = \psi_0 \, e^{-\kappa D} \qquad 2.3$$

Por convenção, o inverso do parâmetro de Debye (κ^{-1}) é considerado equivalente à espessura da dupla camada e é dado pela Equação 2.4:

$$\kappa = \left(e^2 \sum_i z_i^2 n_{i0} / \varepsilon_0 \varepsilon_r kT \right)^{1/2} \qquad 2.4$$

Em que e é a carga do elétron (1,60 x 10^{-19} C), z_i é a valência do íon i, n_{i0} é o número de íons por unidade de volume distante do plano de Stern, ε_r e ε_0 são a permissividade relativa da solução eletrolítica e permissividade elétrica do vácuo (8,854 10^{-12} F/m), respectivamente, k é a constante de Boltzmann (1,381 10^{-23} J/K) e T é a temperatura (K). Observa-se o efeito da força iônica ($I = \sum_i z_i^2 n_{i0}$) no potencial de superfície: quando se aumenta a concentração dos íons em solução ou a valência, menor é κ^{-1}, a DCE é comprimida e as partículas ficam mais sujeitas às forças de atração.

A certa distância da partícula, existe um limite entre uma fina camada imóvel de fluido, aderido à superfície, e a camada móvel de líquido, no qual os íons não mais se movem

com a partícula. Nesse limite ocorre o cisalhamento entre essas camadas (imóvel e móvel). O potencial nesse plano de cisalhamento (Figura 2-1) é conhecido como potencial zeta (ζ) (DELGADO et al., 2007).

Tanto a fronteira entre a porção não difusa da difusa da DCE como da porção hidrodinâmica móvel e imóvel do fluido não são abruptas. Assume-se que o plano de cisalhamento está localizado muito perto do fim da camada de Stern. A imobilização do fluido pode ser influenciada pela forte interação do íon com a superfície. Na prática, o potencial zeta é igual ou menor, em módulo, ao potencial na camada de Stern, dependendo da força iônica: se baixa, os valores são próximos e se alta, o potencial zeta é menor.

Há diversos métodos para se estimar um valor de potencial no plano de cisalhamento. Fundamentalmente há duas formas de movimentar a partícula para que seja possível medir esse potencial: aplicação de uma força elétrica externa gerando movimento mecânico (eletroforese, eletro osmose, eletroacústica) ou aplicando uma força mecânica resultando em uma diferença de potencial ou corrente elétrica (*streaming potential/current*) (WÄSCHE; NAITO; HACKLEY, 2002).

No caso de eletroforese, o líquido como um todo está em repouso e a partícula que se move resultado do campo elétrico aplicado. No caso de eletro osmose, o líquido que se move. Em uma das técnicas dinâmicas, aplica-se campo elétrico alternado na suspensão e as partículas movimentam-se de forma oscilatória proporcional à carga elétrica de sua superfície, resultado da transferência de momento para o líquido, devido a diferença de densidades. Tal movimento gera uma onda acústica chamada de ESA (*Electrokinectics Sonic Amplitude* – Amplitude Sônica Eletrocinética) (BÖRNER; HERBIG, 1999) que pode ser medida. No caso, essa mobilidade corresponde à mobilidade no plano de cisalhamento entre a camada de Stern e camada difusa, ou seja, o potencial zeta. Através desse potencial é possível inferir o estado de aglomeração da suspensão: quanto maior for o potencial para sistema com partículas com cargas iguais, maior é a estabilidade da suspensão, pois mais as partículas se repelem.

O ponto isoelétrico (PIE) corresponde ao pH no qual o valor de potencial zeta é nulo, pois os íons positivos e negativos que exercem controle da carga da superfície se

apresentam iguais, ou seja, não há carga líquida sobre a superfície. A dependência do valor de potencial zeta com a mudança do pH revela informações sobre a hidrofilicidade da superfície. No PIE, as forças de repulsão são mínimas, favorecendo a tendência natural de aglomeração devido às forças de *van der Waals*. Particularmente, quando o potencial zeta é nulo e apenas H^+ e OH^- são os íons determinantes do potencial (PDI), o pH é conhecido como ponto de carga zero (PCZ) (HUNTER, 1981), como no caso da alteração da carga superficial pela adsorção de tensoativo ou dispersante.

2.3 Teoria de DLVO

A teoria de DLVO, ou denominada de modelo da Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos, propõe um modelo de interação entre as forças atuantes entre duplas camadas elétricas de duas partículas. Essencialmente, a soma das energias potenciais de atração (U_a) e repulsão (U_r) envolvidas no sistema dita qual o estado de dispersão do mesmo. Como visto, a energia potencial de atração entre duas esferas de mesmo raio (r) pode ser descrita pela força de *van der Waals*, conforme Equação 2.5 a seguir, sendo A constante de Hamaker e D distância de separação entre as superfícies:

$$U_a = -\frac{A.r}{12D} \qquad 2.5$$

A energia potencial de repulsão (Equação 2.6) pode ser estimada pela superposição das duplas camadas elétricas, em função da distância (D), de duas esferas coloidais de mesmo raio (r) e baixo valor de potencial de Stern (ψ_S)

$$U_r = \frac{r\,\varepsilon\,\psi_S^2}{2}\ln[1 + e^{-\kappa D}] \qquad 2.6$$

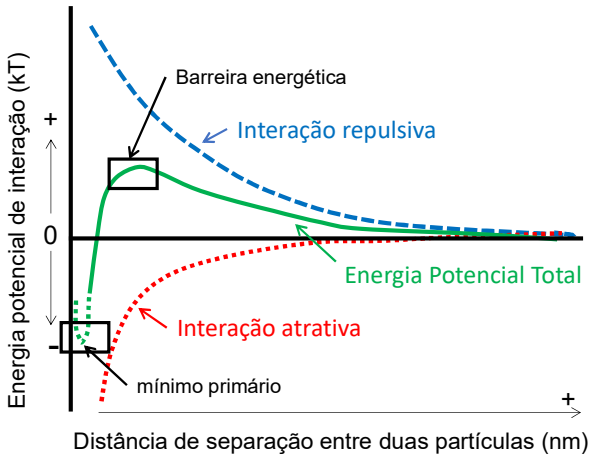
Em que, ε é a permissividade dielétrica do meio e κ é o parâmetro de Debey. A energia total do sistema é dada pela Equação 2.7 (MCCARTNEY; LEVINE, 1969):

$$U_{total} = U_r + U_a = -\frac{A.r}{12D} + \frac{r\,\varepsilon\,\psi_S^2}{2}\ln[1 + e^{-\kappa D}] \qquad 2.7$$

Na Figura 2-2 é representada a energia potencial atrativa (linha vermelha), a repulsiva (linha azul) e a energia potencial total (linha verde). No caso, o potencial de repulsão

é tal que o sistema apresenta uma barreira energética de repulsão (máximo primário) em certa distância, capaz de dificultar a aglomeração das partículas.

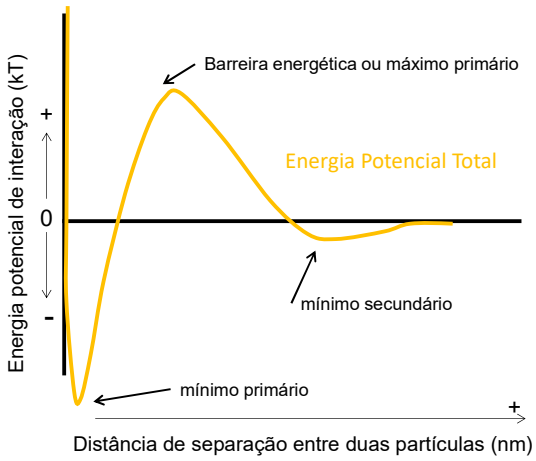
Figura 2-2 – Energia potencial atrativa (vermelho), repulsiva (azul) e total (verde). Destaque para barreira energética de repulsão e mínimo primário.



Fonte: elaborada pela autora

Quando as duas partículas estão muito próximas, prevê-se um mínimo de energia, conhecido como mínimo primário, devido à sobreposição das nuvens eletrônicas das partículas. Aglomerados formados pelo mínimo primário são muito estáveis, rígidos e de difícil separação. A barreira de repulsão evita que esse mínimo de energia seja alcançado (OLIVEIRA et al., 2000). Em certas condições, pode haver a formação de um mínimo secundário, conforme a Figura 2-3.

Figura 2-3 – Energia Potencial Total para uma condição com formação de mínimo primário, secundário e máximo primário.



Fonte: elaborada pela autora

O mínimo secundário pode acontecer em condições de maiores potenciais de Stern e quando a DCE é comprimida devido ao aumento da força iônica do meio, por exemplo, pelo aumento de eletrólitos. Os aglomerados formados no mínimo secundário são mais fracos que o primário. A principal manifestação macroscópica das partículas aglomeradas no mínimo secundário é a tensão de escoamento (item 4.1), pois em condições de repouso, as partículas tendem a condição de menor energia (OLIVEIRA et al., 2000).

2.4 Estabilização de partículas

Quanto mais próximas as partículas estão, maior é a tendência que as forças de atração superem às de repulsão e, assim, o sistema aglomere, possibilitando o aprisionamento de uma certa quantia de água no seu interior. O aumento do tamanho da partícula causa grande perturbação no fluxo, aumentando a viscosidade do sistema (OLIVEIRA et al., 2000). Para que suas propriedades reológicas possam ser beneficiadas, principalmente para sistemas cada vez mais concentrados cuja probabilidade de aproximação das partículas cresce, é interessante que ocorra a eliminação ou diminuição da aglomeração, ou seja, estabilização das partículas.

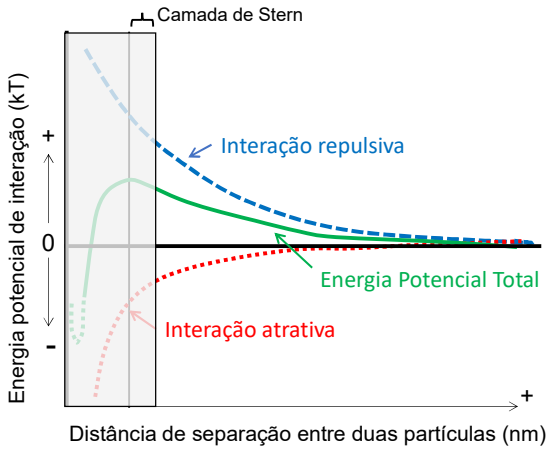
As forças repulsivas, que devem ultrapassar as forças atrativas, podem ser geradas a partir de dois mecanismos, isolados ou combinados: formação de cargas elétricas na

superfície da partícula ou por adsorção na superfície de outra molécula que impeça fisicamente a aproximação.

O mecanismo que decorre da formação de cargas elétricas é chamado de eletrostático. As cargas elétricas na superfície das partículas quando em meio líquido ocorrem devido ao desbalanceamento de cargas elétricas, pois a superfície é uma região de transição com ligações insaturadas. Como visto, esse desbalanço dá origem a dupla camada elétrica (DCE) e pode ser estudado através das medidas de potencial zeta.

Além da repulsão por cargas elétricas, a partícula pode ser estabilizada por impedimento espacial pela adsorção de polímeros de cadeias longas na superfície da partícula, impedindo fisicamente a aproximação de outras partículas. No gráfico de energia potencial de interação pela distância, Figura 2-4, o polímero impede que as partículas se aproximem a distâncias nas quais as forças de atração de *van der Waals* são mais significativas.

Figura 2-4 – Efeito do mecanismo estérico de estabilização sobre a energia potencial de interação em função da distância



Fonte: elaborada pela autora

As moléculas de polímeros que causam o impedimento estérico devem possuir uma porção da cadeia com afinidade com a superfície da partícula para que essa adsorva e a outra porção deve ser longa e possuir afinidade com o líquido. A força estérica pode ser verificada diretamente utilizando um microscópio de força atômica (AFM), que mede a força interativa entre superfícies (KAUPPI; ANDERSSON; BERGSTRÖM,

2005; UCHIKAWA; HANEHARA; SAWAKI, 1997). Contudo, efeitos negativos podem acontecer se os polímeros utilizados não forem bem dimensionados. Pode haver a adsorção do mesmo polímero em diferentes partículas resultando em um aglomerado. Esse processo é chamado de "*bridging*" porque ocorre a formação de uma ponte entre as partículas (OLIVEIRA et al., 2000).

Quando esses polímeros também apresentam cargas elétricas devido a grupos ionizáveis, soma-se ao impedimento espacial o impedimento elétrico, chamado de estabilização eletroestérica. A carga da partícula passa a ser determinada também pela contribuição da carga elétrica da molécula adsorvida.

Na área de materiais cerâmicos, há diversos aditivos dispersantes de diferentes naturezas que atuam pelos mecanismos acima apresentados. Os aditivos são, por exemplo, naftalenos sulfonados, lignossulfonato de sódio, poliacrilatos e ácido cítricos que são utilizados para aumentar a dispersão de suspensões de aluminatos e seu mecanismo é predominantemente eletrostático (OLIVEIRA; STUDART; PANDOLFELLI, 2001), e, mais recentes em sistemas cimentícios, policarboxilatos ésteres que predomina impedimento estérico (FLATT et al., 2009).

3 Fundamentos de superfície

Em suspensões, as interações superficiais entre pó e líquido influenciam a fluidez. Assim sendo, é de grande valia estudar propriedades de molhamento e de dispersibilidade de pós para entender o comportamento de suspensões durante a mistura, dispersão e uso, favorecendo sua aplicação. Técnicas apropriadas para se ter medidas de molhabilidade de pós podem significar importantes entendimentos de propriedades reológicas.

3.1 Tensão superficial e tensoativos

A tensão superficial dos líquidos resulta do desequilíbrio de forças atrativas de coesão que agem nas moléculas da superfície (com ar ou líquido não miscível). Comparado às moléculas no interior do líquido, as da superfície realizam menos interações intermoleculares. Há diversas técnicas para medir a tensão superficial e interfacial de líquidos como ascensão em tubo capilar, anel de Du Noüy, placa de Wilhelmy, gota girante, gota pendente e gota séssil (DRELICH; FANG; WHITE, 2002). O método mais robusto e versátil é a gota pendente, no qual a partir do perfil e dimensões de uma única gota e o valor da densidade do líquido, calcula-se a tensão superficial ou interfacial considerando equilíbrio entre as forças de superfícies e a força da gravidade (BERRY et al., 2015). Bolhas e gotas pequenas pendentes são esféricas, no entanto aumentando-se o tamanho, elas passam a se deformar devido à ação da força da gravidade, dessa forma, recomenda-se que seja feita a maior gota possível durante o ensaio.

Tensoativos, ou surfactantes, são moléculas que apresentam uma porção com característica apolar ligada a outra com característica polar. Quando adicionado em água, por exemplo, este migra para interfaces líquido-ar e líquido-sólido, ocorrendo separação parcial das moléculas de água dessas superfícies. Nesse momento, as moléculas de água das superfícies estão sujeitas a menores forças atrativas de coesão. Dessa forma, a solução com tensoativo apresenta menor tensão superficial ou interfacial em relação a solução inicial com apenas água. A diminuição da tensão superficial ou interfacial pode possibilitar melhor molhamento de superfícies já que as moléculas do líquido estão sujeitas a menores força de coesão e há menor tendência de permaneceram juntas, embora o molhamento dependa simultaneamente da

interface das três fases (sólido, líquido e vapor). Diversos autores observaram diminuição do valor do ângulo de contato entre o líquido e o pó com a diminuição da tensão superficial do líquido (DUZYOL; OZKAN, 2014; SEDEV, 2011; ZISMAN, 1964). A redução da tensão superficial ou interfacial é limitada quanto à solubilização do tensoativo no líquido e à ocupação geométrica destas moléculas na interface. (DALTIN, 2011)

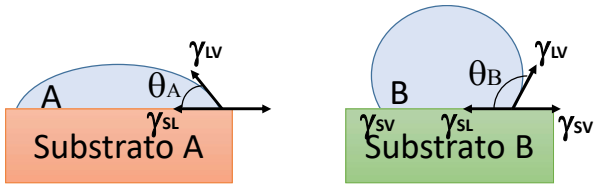
3.2 Molhabilidade e ângulo de contato

Molhabilidade é um parâmetro físico-químico que diz respeito a tendência de um líquido espalhar sobre um sólido. O molhamento de uma superfície por um líquido resulta do equilíbrio termodinâmico das fases sólido, líquido e vapor. As moléculas de líquido estão sujeitas a forças de coesão entre elas e adesão entre elas e outros materiais. A medida de molhabilidade de um sólido é estimada pelo ângulo de contato (θ) definido pela equação de Young (Equação 3.1), representa o balanço das tensões superficiais (γ) na interface entre as três fases: sólido (S), líquido (L) e vapor (V).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad 3.1$$

A Figura 3-1 ilustra a medida direta de ângulo de contato pelo método da gota séssil, no qual uma gota é disposta sobre a superfície do sólido e o ângulo é medido a partir do formato da mesma.

Figura 3-1 – Ângulo de contato do mesmo líquido em dois substratos diferentes.



Fonte: elaborada pela autora

A gota A representa um líquido cujo ângulo de contato (θ_A) é menor que 90º, diz-se que o líquido molha a superfície A. O mesmo líquido, mas no substrato B apresenta ângulo de contato (θ_B) maior que 90º, diz-se que o líquido não molha a superfície B. O ângulo de contato igual a zero molha totalmente a superfície. Tratando-se de pó, o ensaio de gota séssil pode ser realizado depositando-se a gota sobre pó compactado.

Contudo, há a possibilidade do líquido dissolver ou dispersar o pó causando instabilidade no formato da gota (LAZGHAB et al., 2005), a superfície resultante pode ser rugosa mascarando os resultados ou baixos ângulos de contato levam a rápidas penetrações de líquido, tornando a medida difícil ou impraticável (ALGHUNAIM; KIRDPONPATTARA; NEWBY, 2016; GALET; PATRY; DODDS, 2010; HU; DONG; ZHEN, 2009). O método da gota séssil é indicado para superfícies de baixa energia, como polímeros (MILLING, 1999).

Há outros métodos para determinar de maneira indireta a molhabilidade de pós como métodos calorimétricos, cromatografia em fase reversa e por ascensão por capilaridade (GALET; PATRY; DODDS, 2010). O método calorimétrico consiste em medir o calor de imersão do sólido no líquido, considerando volume e pressão constantes, o calor liberado ou absorvido no processo pode ser considerado igual à variação de entalpia, que por sua vez, é igual à energia interna do sistema. Pode-se, assim, relacionar o calor de imersão com energia interna da superfície. Esse método mostra-se complicado tecnicamente, porque a quantidade de calor medida é pequena, não se pode haver grandes dissoluções e as medidas não estão diretamente relacionadas a medidas de tensão superficial (MILLING, 1999). Outro método consiste em medidas de adsorção de um gás conhecido em uma matriz do pó de estudo, método denominado de cromatografia em fase reversa (MILLING, 1999). O método mais simples e aplicável é ascensão por capilaridade, estático ou dinâmico. O método estático consiste em calcular o ângulo de contato através da medida da altura final que o líquido molha um tubo que contém o pó, baseado na equação de Laplace para ascensão capilar em tubo (GALET; PATRY; DODDS, 2010), conforme Equação 3.2:

$$P_{capilar} = h_{\infty}\rho_L g = \frac{4}{D_{tubo}}\gamma_L \cos\theta \qquad 3.2$$

No qual, $P_{capilar}$ é a pressão devido às forças capilares. Dessa forma, sabendo valores do diâmetro do tubo (D_{tubo}), densidade (ρ_L) e tensão superficial (γ_L) do líquido e medindo-se a altura final (h_{∞}) é possível determinar o ângulo de contato. Esse método mostra-se pouco viável para pós finos, pois requerem grandes quantidades de material e longo tempo de equilíbrio (GALET; PATRY; DODDS, 2010).

No caso do método dinâmico, a ascensão do líquido é acompanhada desde o primeiro contato do líquido com o pó confinado em um tubo. Bell e Cameron (1905) demonstraram experimentalmente que a ascensão capilar do líquido é dado pela relação linear entre o quadrado da distância de molhagem e o tempo, podendo estar o tubo horizontal ou verticalmente disposto. Mas foi Washburn (1921) que descreveu a dinâmica do fluxo capilar derivada da lei de Poiseuille, quando o líquido se aproxima de um capilar, espontaneamente o embebe, seguindo a Equação 3.3, no qual o quadrado da distância (d) é linearmente proporcional ao tempo (t):

$$d^2 = \left(\frac{\gamma}{\eta}\frac{\cos\theta}{2}\right) r\, t \qquad 3.3$$

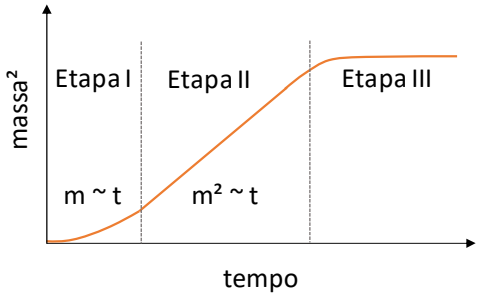
Em que, η é a viscosidade do líquido, γ a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato do líquido no capilar de raio r. Por extensão, pode-se considerar que entre um sistema de pó compactado o mesmo fenômeno ocorra, considerando que os vazios entre as partículas de uma certa unidade de pó compactado sejam um conjunto de capilares tortuosos. Por manipulação matemática pode-se chegar a equação modificada de Washburn para pós (Equação 3.4) respeitando as seguintes condições: (1) o líquido deve ser Newtoniano (viscosidade constante) e incompressível (densidade constante), (2) o escoamento deve ser laminar e estacionário, (3) o líquido deve apresentar velocidade nula na parede, (4) não há pressão externa e (5) efeitos gravitacionais são desprezíveis (ALGHUNAIM; KIRDPONPATTARA; NEWBY, 2016; GALET; PATRY; DODDS, 2010; JAINE; MUCALO, 2015; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013):

$$m^2 = C\left(\frac{\rho^2\gamma\cos\theta}{\eta}\right)t \qquad 3.4$$

Essa equação descreve a taxa em que o pó é molhado em termos de massa (m), C é a constante do material e do empacotamento, ρ é a densidade do líquido, η é a viscosidade do líquido e t é o tempo. Destaca-se que esse método é válido apenas para sistemas em que há molhagem, ou seja, θ menor que 90º. A constante C pode ser calculada realizando um experimento primário no qual se utiliza um líquido com ângulo de contato considerado zero, ou seja, que exerça completa molhagem. Deve-se garantir mesmo empacotamento do pó para as medidas seguintes com outros líquidos, ou seja, mesma preparação da amostra (VALENCIA; PILEGGI, 2017).

Experimentos de ascensão capilar pelo método de Washburn usualmente resultam em curvas compostas de 3 etapas, conforme Figura 3-2 (ALGHUNAIM; KIRDPONPATTARA; NEWBY, 2016; MARTINS; LIMA; LEAL FILHO, 2009). A etapa I é rápida, as forças inerciais são dominantes, apresenta relação m vs. t linear e o recente encontro da extremidade do tubo pode perturbar as medidas. A Etapa II é o regime de Washburn, governada pela força capilar, os vazios entre as partículas são preenchidos pelo líquido e a curva m² vs. t é linear. A Etapa III, os vazios apresentam-se totalmente preenchidos, cessando o ganho de massa, ou os poros das partículas passam a serem preenchidos, resultando em um ganho de massa não linear em relação ao tempo.

Figura 3-2- Perfil típico de massa² por tempo de experimento pelo método modificado de Washburn, composto por três etapas distintas



Fonte: Valencia e Pileggi (2017)

Comparação direta dos valores de ângulo de contato, constante C e de taxas de molhamento permitem inferências sobre a molhabilidade de diferentes líquidos para mesmo pó. Embora simples e amplamente utilizado, o ângulo de contato calculado pelo método modificado de Washburn não é diretamente comparável a outras técnicas, como a gota séssil, visto que o líquido está em constante movimento através do pó, não havendo equilíbrio das fases (JAINE; MUCALO, 2015), diversos autores encontraram valores diferentes para pós semelhantes (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017; ALROUDHAN; VINOGRADOV; JACKSON, 2016), sugerindo que os valores calculados pelo método modificado de Washburn não sejam absolutos e, sim, comparativos para amostras preparadas da mesma forma.

Alguns autores observaram efeito direto da porosidade e tamanho de partícula no valor do ângulo de contato (GALET; PATRY; DODDS, 2010; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013; SIEBOLD et al., 1997; TEIPEL; MIKONSAARI,

2004), embora outros não encontraram tal relação direta (DANG-VU; HUPKA, 2005; SCHOELKOPF et al., 2002). Tais diferenças podem ser atribuídas a duas dificuldades: o empacotamento do pó, pois o método requer a preparação de amostras idênticas para medidas com líquido de referência e o líquido de estudo, e a correta seleção do líquido de referência para cálculo da constante geométrica.

Em relação ao preparo, há autores que optam por inserir todo o pó de uma única vez no tubo (ALGHUNAIM; ZHANG NEWBY, 2016; SIEBOLD et al., 1997; THAKKER et al., 2013) ou gradualmente (KIRCHBERG; ABDIN; ZIEGMANN, 2011; MATTHEWS et al., 2008) seguido de repetidos golpes manuais ou mecânicos, com ou sem auxílio de um êmbolo, até que certa quantidade de golpes ou que certo empacotamento seja atingido. Uma técnica recente é a centrifugação da amostra após o preenchimento (GALET; PATRY; DODDS, 2010). Uma preparação de amostra que leve a um empacotamento uniforme e reprodutível é fundamental para obter resultados precisos e repetitivos.

Os líquidos de referência mais utilizados são alcanos, como octano, pentano e hexano (ALGHUNAIM; ZHANG NEWBY, 2016; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013; THAKKER et al., 2013), embora haja autores que utilizem metanol, etanol e tolueno (ALGHUNAIM; KIRDPONPATTARA; NEWBY, 2016; JAINE; MUCALO, 2015). Alguns dos líquidos podem ser tão voláteis ou exibirem altas taxas de penetração que prejudiquem medidas exatas de massa. O n-hexano é comumente utilizado por sua baixa tensão superficial de 18 mN/m a 25ºC (THAKKER et al., 2013). Há ainda outras formas ou cuidados para calcular a constante geométrica C, como pré-saturar o pó com o líquido de referência antes da medida para permitir a formação de um filme duplo na superfície do pó a fim de reduzir a energia livre necessária para atingir o equilíbrio com o vapor, pode-se ainda realizar medidas de referência no ponto isoelétrico pois a taxa de molhagem mostra-se maior; ou utilizar outros métodos para calcular a constante geométrica C como porosimetria de intrusão de mercúrio (ALGHUNAIM; KIRDPONPATTARA; NEWBY, 2016).

Schoelkopf et al. (2002) observaram, em experimentos nos quais tiveram cuidado de manter parâmetros como energia e química da superfície e viscosidade do fluido constantes, que a taxa de molhagem não se relacionou ao tamanho de partícula e sim

à porosidade. Dessa forma, para uma estrutura complexa de poros, não há garantia que todos os poros sejam preenchidos ou ainda que diferentes solventes preencham os poros de maneira semelhante. Ainda assim, essa técnica foi considerada importante ferramenta para estudo das propriedades de molhagem dos sólidos.

Galet, Patry e Dodds (2010) realizaram estudos sobre a constante C para obter uma expressão geométrica em termos de tamanho de partícula e porosidade. Para tal, as amostras foram centrifugadas e a permeabilidade ao ar foi medida. Experimentos com talco de tamanho médio de 19 μm demostraram que as medidas pelo método de Washburn dependeram da porosidade (0,66 a 0,76), mostrando que quanto maior foi a porosidade, menor foi a taxa de molhagem e maior foi o ângulo. Porém, os experimentos com carbonato de cálcio, com tamanhos variáveis de 5 a 130 μm e porosidade de 0,44 a 0,56, não apresentaram relação direta do ângulo de contato com a porosidade. Os valores de ângulo de contato para os carbonatos de cálcio variaram de 59º a 77,1º. As medidas de permeabilidade ao ar permitiram obter valores coerentes da constante C.

Kirchberg, Abdin e Ziegmann (2011) investigaram o efeito da morfologia, tamanho e distribuição granulométrica na molhabilidade de partículas magnéticas de ferro silício e de magnetita. Peneiraram os pós em frações que variaram o diâmetro médio de 12 a 87 μ m para ferro silício e de 7 a 43 μ m para magnetita e verificaram que o ângulo de contato decresce com aumento do diâmetro das partículas. Para um mesmo tamanho de partícula e morfologia mais regular, foi encontrado menor ângulo. Verificaram também que líquidos com menores tensões superficiais resultaram em menores ângulos de contato.

Susana, Campaci e Santomaso (2012) investigaram o uso e limitações das técnicas da gota séssil e ascensão capilar, utilizando diversos pós minerais e metálicos de diâmetros entre 14 a 130 μ m. Apresentaram a dificuldade de se encontrar um líquido de completa molhagem, pois em alguns casos a água molhava melhor que o alcano. Propuseram o uso de um tensoativo, considerando que a solução com tensoativo tenha propriedades semelhantes à água. Contudo, as moléculas do tensoativo podem migrar e segregar na interface sólido-líquido, dessa forma, as propriedades físico-químicas na interface (tensão superficial, densidade e viscosidade) podem ser muito

diferentes das propriedades da líquido médio, utilizado no cálculo da Equação 3.4 (ALGHUNAIM; KIRDPONPATTARA; NEWBY, 2016).

Depalo e Santomaso (2013) investigaram uma configuração experimental baseada no método modificado de Washburn, no qual acompanha-se o incremente de pressão. Dentre os materiais estão dois carbonatos de cálcio de diâmetros 6 e 528,8 μm. Observaram menor valor do ângulo de contato de equilíbrio para o sistema com menor porosidade e maior diâmetro.

Assim sendo, para garantir a aplicabilidade do método de Washburn, deve-se ter grande atenção na preparação da amostra, na análise do perfil de penetração do líquido e na escolha do líquido de referência para cálculo da constante C.

4 Reologia

A ciência que estuda a deformação e o fluxo de certo material homogêneo, seja uma dispersão, um líquido ou gás, exposto a certa tensão de cisalhamento é chamada de reologia (OLIVEIRA et al., 2000).

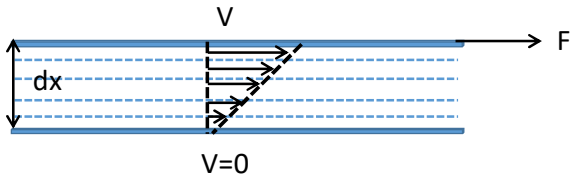
Tratando-se de sólidos e líquidos ideais, essa relação entre tensão e deformação é mais simples, uma vez que independem da direção de aplicação da força. Para sólidos ideais, Hooke propôs que esses se deformam de forma proporcional à carga aplicada, como uma mola. De forma semelhante, Newton propôs a relação para líquidos perfeitos, no qual a deformação total é proporcional à tensão e ao tempo de aplicação. Os sólidos apresentam comportamento chamado elástico ideal, retornam à posição inicial quando a tensão é retirada, ou seja, apresentam deformação reversível. Já os líquidos ideais têm comportamento chamado viscoso ideal, no qual sofrem deformação irreversível pois toda energia requerida é dissipada em forma de calor, após retirada da tensão a deformação é mantida. Contudo, os materiais usuais permanecem entre sólidos ideais e líquidos ideais.

O comportamento reológico de materiais é, então, representado pela relação de fluxo ou deformação de certa força aplicada. As principais grandezas na reologia são tensão de escoamento e viscosidade

4.1 Conceito de viscosidade e tensão de escoamento

Newton apresentou um modelo no qual propôs duas placas paralelas de áreas conhecidas, separadas a uma distância infinitesimal dx e deslocadas em velocidades diferentes (uma placa imóvel, por exemplo) devido a uma força F externa, conforme Figura 4-1.

Figura 4-1 – Esquema do modelo proposto por Newton para definição de viscosidade



Fonte: elaborada pela autora

Em razão da diferença de velocidade, o fluido no interior desse sistema é submetido a uma taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) definida pelo gradiente da velocidade dv no interior de dx. A viscosidade é a constante de proporcionalidade entre a tensão (τ) aplicada sobre a lâmina e a taxa de cisalhamento, conforme Equação 4.1:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} = \eta\, \dot{\gamma} \qquad 4.1$$

A unidade da viscosidade é dada por Pa.s, uma vez que a tensão é Pa e a taxa é s^{-1}. Essa viscosidade é chamada de dinâmica quando se refere a fluidos newtonianos. A viscosidade cinemática (υ), representada na Equação 4.2, é dada pela divisão da viscosidade dinâmica (η) pela densidade do fluido (ρ), apresenta unidade de m²/s ou Stokes:

$$\upsilon = \frac{\eta}{\rho} \qquad 4.2$$

Conceitualmente, quanto maior a viscosidade, maior é a tensão para uma mesma deformação, portanto, mais difícil é o escoamento. Viscosidade também pode ser entendida como um parâmetro de dissipação de energia, quanto mais viscoso, maior será o atrito entre as camadas de fluido para o movimento e maior será a energia dissipada (OLIVEIRA et al., 2000). Os fluidos que atendem a relação expressa na Equação 4.1, no qual a viscosidade é constante e independente da taxa de cisalhamento, são chamados de Newtonianos, como muitos líquidos puros e suspensões muito diluídas. A maioria das misturas e suspensões utilizadas no cotidiano, no entanto, não apresentam tal relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento. A viscosidade passa a ser influenciada pelo valor da taxa de cisalhamento aplicada. A viscosidade para esses materiais é chamada de viscosidade aparente e deve ser representada sempre com o correspondente valor de taxa de

cisalhamento. Devido ao distanciamento do comportamento de suspensões daquele descrito por Newton, novos modelos foram elaborados.

Algumas suspensões e fluidos apresentam uma tensão mínima para que o escoamento se inicie, chamado de tensão de escoamento. Quando essas são submetidas a tensões menores que essa, os materiais se comportam como sólidos elásticos. A origem dessa tensão pode ser devido à estrutura rígida de partículas formada pela aglomeração resultado das forças de atração. Alta área específica das partículas, rugosidade, forma e cargas opostas também influenciam no valor da tensão de escoamento.

4.2 Viscoplasticidade e viscoelasticidade

Fluidos e suspensões reais estão entre o comportamento de sólido ideal elástico e líquido ideal viscoso. Materiais chamados de viscoplásticos apresentam tensão de escoamento e se comportam se forma mais semelhante aos líquidos ideais. Após retirada da tensão, não ocorre a recuperação da deformação.

Os chamados materiais viscoelásticos recuperam parcialmente sua deformação após a retirada da tensão, correspondente apenas a deformação mecânica do material. Quando esses materiais são carregados, acontece certa deformação instantânea e elástica, seguida de uma deformação viscosa (MACOSKO, 1994). Nesse caso, a quantificação e controle de valores de tensão de escoamento e viscosidade é dificultada e outros métodos reológicos são explorados, aqueles que representam a transição do sólido para o escoamento e ensaios oscilatórios (SCHRAMM, 2006).

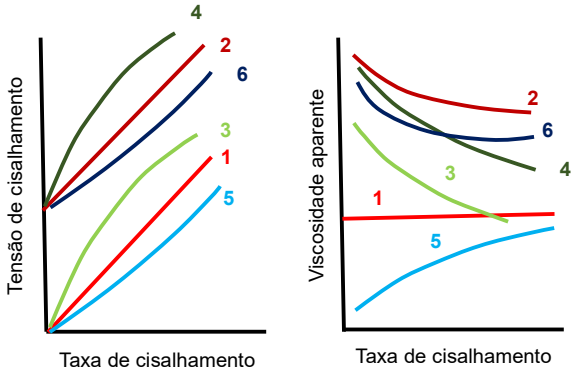
Uma propriedade importante para avaliação de materiais viscoelásticos é determinar a região de viscoelasticidade linear. Umas das condições de contorno para que testes reológicos sejam feitos e constantes reológicas absolutas sejam definidas é o regime laminar. Na região linear de viscoelasticidade essa condição é assegurada, a deformação é proporcional a tensão aplicada (porção elástica). Fora dessa região linear, tal proporcionalidade não é garantida e os ensaios reológicos apenas podem ser comparativos e não usados para cálculos absolutos. Embora essa região garanta cálculo de parâmetros absolutos, os materiais reais são muitas vezes solicitados fora

dela, por exemplo durante a mistura, e, portanto, os materiais devem ser analisados fora dessa região, mesmo que seja para efeito de comparação. (SCHRAMM, 2006)

4.3 Modelos reológicos

A Figura 4-2 apresenta os comportamentos clássicos independentes do tempo para fluidos e suspensões:

Figura 4-2 – Modelos reológicos clássicos: 1 Newtoniano, 2 de Bigham, 3 pseudoplástico, 4 pseudoplástico com tensão de escoamento, 5 dilatante, 6 dilatante com tensão de escoamento



Fonte: Oliveira et al. (2000)

A curva 1 representa comportamento Newtoniano, no qual a viscosidade aparente é linearmente proporcional a tensão e taxa de cisalhamento. A curva 3 representa comportamento conhecido como pseudoplástico, no qual a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. A pseudoplasticidade pode ser resultado das forças Brownianas e forças hidrodinâmicas que aumentam viscosidade aparente em taxas de cisalhamento baixas. Em altas taxas, pode ocorre a ordenação das partículas, facilitando o fluxo (OLIVEIRA et al., 2000).

A curva 5 representa o comportamento de dilatância, no qual a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento é comum em suspensões concentradas no qual as partículas encontram-se empacotadas e muito próximas, com o aumento da taxa de cisalhamento, há maior dificuldade no fluxo de líquido entre as partículas (OLIVEIRA et al., 2000). Alta rugosidade e formas assimétricas podem contribuir para o comportamento dilatante de suspensões. As curvas 2, 4 e 6 são variações do comportamento Newtoniano, pseudoplástico e dilatante, respectivamente, com presença de tensão de escoamento.

Além desses comportamentos independentes do tempo, os materiais podem ser caracterizados como tixotrópicos ou reopéxicos, fenômenos dependentes do tempo e reversíveis. A tixotropia é caracterizada pela diminuição da viscosidade com o tempo, submetido a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante, devido à quebra da estrutura. (OLIVEIRA et al., 2000) A reopexia é o fenômeno contrário, no qual a viscosidade aumenta com o tempo, a um cisalhamento constante.

Diversas equações referentes aos modelos reológicos foram propostas diferentes do modelo de Newton (Equação 4.1). A equação de Bigham é a equação mais simples para materiais viscoplásticos e foi apresentada em 1916. No caso, a tensão de cisalhamento (τ) depende da tensão de escoamento (τ_0) e após vencer essa tensão mínima, o material se comporta como Newtoniano (MACOSKO, 1994):

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \qquad 4.3$$

No qual é η a viscosidade plástica e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Outra equação para materiais viscoplásticos é a de Casson, proposta em 1959 (Equação 4.5). Esse modelo apresenta transição mais gradual para o escoamento:

$$\begin{gathered} \tau^{1/2} = \tau_0{}^{1/2} + (\eta\dot{\gamma})^{1/2} \text{ para } \tau \geq \tau_0 \\ \gamma \doteq 0 \text{ para } \tau < \tau_0 \end{gathered} \qquad 4.4$$

Há ainda o modelo conhecido como Lei de Potência (Equação 4.5). O material não apresenta tensão de escoamento, depende da constante K e de um índice de comportamento de fluxo (adimensional) n que determina o comportamento reológico, uma vez que é o expoente da taxa de cisalhamento. Se n é igual a 1, trata-se de um material Newtoniano, se menor que 1, o comportamento é pseudoplástico e se maior que 1, o comportamento é dilatante.

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \qquad 4.5$$

Há ainda o modelo de Herschell-Bulkley (1926) semelhante a Lei de Potência com tensão de escoamento, conforme a Equação 4.6.

$$\begin{gathered} \tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \text{ para } \tau \geq \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0 \text{ para } \tau < \tau_0 \end{gathered} \qquad 4.6$$

4.4 Reologia de suspensões

No caso de suspensões, foco desse estudo, o aumento da viscosidade devido ao acréscimo de partículas pode ser entendido como essa sendo impedimentos ao escoamento líquido, perturbando as linhas de fluxo. As partículas não apenas aumentam a grandeza viscosidade, como também introduzem diferentes desvios do comportamento Newtoniano. Se a concentração de partículas é baixa, as características reológicas das suspensões são determinadas principalmente pela concentração de sólido, pH, temperatura e características do meio líquido (viscosidade e densidade) (MACOSKO, 1994).

Quanto mais concentrada a suspensão se torna, outros fatores também passam a determinar o comportamento reológico, como tempo decorrido após mistura, as características da partícula como morfologia, distribuição do tamanho de partículas, rugosidade e a interação entre elas, como atração ou repulsão por carga, concentração, peso molecular e conformação dos polímeros adsorvidos (MACOSKO, 1994). O comportamento viscoelástico é evidenciado em dispersões concentradas de sistemas sólidos-líquidos (KUGGE; DAICIC, 2004) e emulsões (WULFF-PÉREZ et al., 2011).

Para dimensionar as suspensões, diversos modelos reológicos de previsão da viscosidade ou da tensão de escoamento foram propostos. A viscosidade desses modelos passa a ser expressa muitas vezes como relativa, dada pela razão entre viscosidade da suspensão e a viscosidade do solvente puro (meio contínuo). Essa viscosidade visa facilitar a comparação entre diferentes meios líquidos.

O primeiro modelo foi proposto por Einstein em 1911 (MACOSKO, 1994) e considera o sistema mais simples caracterizado principalmente por ser diluído, meio líquido Newtoniano, as densidades serem iguais de sólido e líquido (não sedimenta), as partículas serem esféricas e não interagirem. Tendo considerado esse cenário, apenas forças hidrodinâmicas e brownianas atuam sobre as partículas. Einstein estimou a energia dissipada ao adicionar uma partícula ao meio líquido de viscosidade η_0 e multiplicou pela fração volumétrica de partículas (ϕ) para cálculo da viscosidade aparente da suspensão ($\eta_{aparente}$), conforme a Equação 4.7.

$$\eta_{aparente} = \eta_0(1 + 2.5\phi) \qquad 4.7$$

A fração volumétrica (Equação 4.8), por sua vez, é dada pela razão de volume de partículas pelo volume total da suspensão (partículas + líquido):

$$\phi = \frac{V_{partículas}}{V_{partículas} + V_{líquido}} \qquad 4.8$$

No entanto essa relação proposta por Einstein apenas é válida para suspensões diluídas ($\phi \to 0$). Outras correlações foram propostas pretendendo serem válidas especialmente para altos valores de fração volumétrica. É nesse contexto que surge o conceito de máxima concentração de sólidos que uma suspensão pode suportar ($\phi_{máx}$). A partir dessa concentração de sólidos, a viscosidade relativa diverge do padrão anterior de aumento da viscosidade com o aumento do teor de sólidos (MACOSKO, 1994). É um parâmetro difícil de ser medido, pois depende das características da partícula e das condições de fluxo, e, por conta disso, muitas vezes é adotado um valor comum a qualquer suspensão. Em suspensões monodispersas, esféricas e que predominam as forças hidrodinâmicas e Browniana, pode-se atribuir valor de 0,63 para $\phi_{máx}$em baixas taxas de cisalhamento e 0,71 em altas taxas (MACOSKO, 1994) e ainda valores de 0,55 a 0,71 (DÖRR; SADIKI; MEHDIZADEH, 2012). Um sistema composto por partículas esféricas, dependendo da maneira como for realizado o empacotamento, pode apresentar diferentes valores de $\phi_{máx}$. Para um empacotamento denso e perfeito de esferas, $\phi_{máx}$ tem valor de 0,74; se as partículas são aleatoriamente dispostas (*Loose Random Packing)* o valor cai para 0,60; caso as partículas forem despejadas em um recipiente e em seguida adensadas (*Random Close Packing*) tem-se valor de $\phi_{máx}$ 0,64 (ISRAELACHVILI, 2011).

O modelo de Krieger-Dougherty (1959) (MACOSKO, 1994), apresentado na Equação 4.9, considera sistemas nos quais apenas forças Brownianas e hidrodinâmicas atuam. Em seus trabalhos, buscava-se reduzir valores de repulsão eletrostática e regiões que pudessem desconsiderar forças atrativas.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{máx}}\right)^{-[\eta]\phi_{máx}} \qquad 4.9$$

O parâmetro $[\eta]$ é chamado de viscosidade intrínseca e comumente aceita-se o valor de 2,5 para partículas esféricas (DÖRR; SADIKI; MEHDIZADEH, 2012). Outro modelo é de Quemada (1977), segundo a Equação 4.10.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{máx}}\right)^{-2} \qquad 4.10$$

O valor da máxima concentração de partículas pode ser estimado experimentalmente utilizando as equações descritas acima, pois na máxima concentração de sólidos, a suspensão apresenta viscosidade aparente tendendo ao infinito ($\eta \to \infty$), logo seu inverso tende a zero. A questão é que parâmetros de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e máxima concentração volumétrica de sólidos ($\phi_{máx}$) são realmente conhecidos para certa suspensão apenas após realização e análise de ensaios experimentais. A partir do ajuste dos parâmetros torna-se possível estimar valores de viscosidade relativa em outras concentrações volumétricas não testadas.

Dessa forma, esses modelos se limitam ao considerar a previsão da viscosidade dependente apenas da concentração volumétrica dos sólidos e necessitam de ajustes nos parâmetros $[\eta]$ e $\phi_{máx}$ para correta previsão de suspensões concentradas. O Modelo de Interferência (OLIVEIRA et al., 2000; PILEGGI; STUDART; PANDOLFELLI, 2000) propõe a previsão da viscosidade de uma suspensão a partir da mobilidade espacial dado pelo tamanho da partícula e a distância disponível entre partículas. Para tal, define-se o parâmetro Interferência, a partir dos parâmetros físicos das partículas e do fluido, que é proporcional a viscosidade.

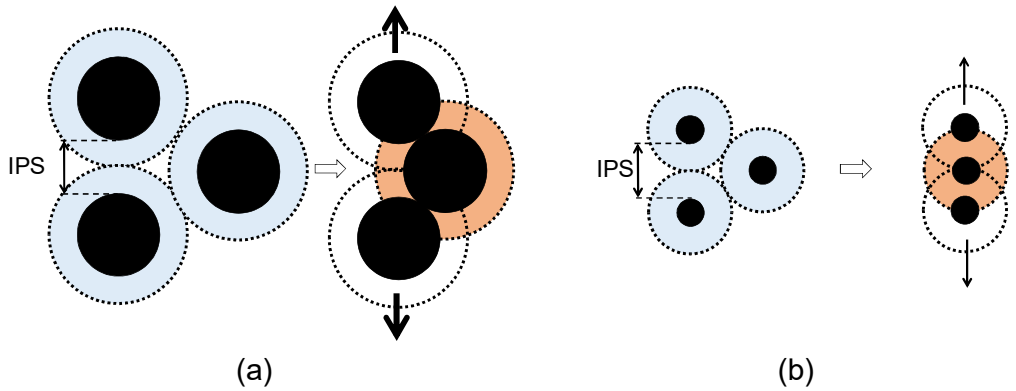
Primeiramente é preciso definir a distância média de separação entre as partículas (IPS), proposta por Funk e Dinger (1994), conforme a Equação 4.11. O IPS dependente da área superficial volumétrica das partículas (VSA), da fração volumétrica de sólidos V_s e da fração de poros em condição máxima de empacotamento P_{of}:

$$IPS = \frac{2}{VSA}\left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1 - P_{of}}\right)\right] \qquad 4.11$$

Quanto maior for o IPS, menor será a viscosidade da suspensão, uma vez que as partículas têm maior mobilidade e devem interagir menos entre elas, resultando em menor dissipação de energia (OLIVEIRA et al., 2000).

Contudo se um mesmo valor de IPS é estabelecido para suspensões de partículas com diâmetros distintos, é possível que, para partículas maiores, essa distância não seja suficiente para movimentação, pois o diâmetro pode ser maior que a distância. O choque é inevitável, há maior dissipação de energia e a viscosidade é maior (Figura 4-3 (a)). Já para as partículas menores, o mesmo IPS pode ser suficiente para o movimento livre da partícula ou movimento com menor dissipação de energia (Figura 4-3 (b)).

Figura 4-3 – Para mesma distância de separação de partícula (IPS), movimento de partículas com maior (a) e menor (b) diâmetro.



Fonte: elaborada pela autora

Tal comportamento foi verificado em sistemas de alumina com diâmetros diferentes e distribuição de partícula considerada muito próxima de monomodal, no qual para maiores diâmetros e mesmo IPS, maiores viscosidades foram medidas (PILEGGI; STUDART; PANDOLFELLI, 2000). Dessa forma, a viscosidade não está apenas relacionada ao valor de IPS, mas de certa relação entre IPS e os diâmetros das partículas. O parâmetro de Interação Dinâmica (INT_d) para uma suspensão monomodal é definida como a razão entre a distância (d_0) que uma partícula até imobilidade lançada com velocidade v_0 e o IPS, conforme a Equação 4.12.

$$INT_d = \frac{d_0}{IPS} = v_0 * \frac{D_p^2}{IPS}\frac{\rho_p}{18\eta_L} \qquad 4.12$$

No qual D_p é o diâmetro da partícula, ρ_p é a densidade da partícula e η_Lé a viscosidade do meio líquido, que são parâmetros intrínsecos do sistema. Pode-se ainda definir o parâmetro de Interferência Natural (INT_n) que considera apenas os parâmetros

intrínsecos do sistema, pois haverá dissipação de energia independente da velocidade de movimento, apresentado na Equação 4.13

$$INT_n = \frac{D_p^2}{IPS}\frac{\rho_p}{18\eta_L} \qquad 4.13$$

A tentativa de adequar esse modelo a dados experimentais revelou que há outras fontes de dissipação de energia ainda não consideradas e, assim, adequou-se o modelo com a introdução do fator H. O parâmetro de Interferência do Sistema (INT) é então definido pela Equação 4.14.

$$INT = H * INT_n = H\frac{D_p^2}{IPS}\frac{\rho_p}{\eta_L} \qquad 4.14$$

Com o ajuste do parâmetro H, foi possível aproximar dados de viscosidade relativa de suspensões monomodais analisadas em uma única curva, dessa forma, pode-se afirmar que a viscosidade relativa é uma função da Interferência (OLIVEIRA et al., 2000).

Para estender desse modelo monomodal para uma suspensão formada por partículas de diversos diâmetros é preciso considerar que uma partícula apenas interage com partículas de dimensões 10 vezes maior ou menor. Partículas muito maiores são percebidas como parede e aquelas muito menores como parte do meio líquido. Para cada diâmetro é possível definir os diâmetros que formam uma nova suspensão dentro da suspensão. Deve-se considerar ainda que cada partícula de uma polidispersão contribui individualmente para a interferência de forma proporcional à fração volumétrica (x_i) medida pela distribuição granulométrica. A Interferência da suspensão (INT_{ni}), apresentada na Equação 4.15, pode ser descrita como o somatório da Interferência (INT_i) para cada diâmetro considerando o que o IPS é calculado na subdivisão da suspensão (DAMINELI et al., 2016).

$$INT_{ni} = \sum_{i=1}^{m} x_i INT_i \qquad 4.15$$

A interferência natural (INT_{ni}) para os diâmetros considerando a subdivisão da suspensão, pode ser reescrita conforme a Equação 4.16.

$$INT_{ni} = \frac{D_{pi}^2}{IPS_i} \frac{\rho_r}{18\eta_k} \qquad 4.16$$

No qual a densidade ρ_r agora utilizada é a razão entre a densidade da partícula e a densidade da subdivisão da suspensão. A viscosidade utilizada é a cinemática, a fim de descontar os efeitos da inércia do líquido.

Em seu trabalho, Damineli et al. (2016) correlacionaram valores de INTni de suspensões de cimento e fíleres (dolomita, calcita, quartzo e granito) com valores de viscosidade aproximados pela equação de Casson. Três tendências de curva foram encontradas. Atribuiu-se essa discrepância a outras fontes de dissipação de energia. Ajustando os dados pelo parâmetro H, obteve-se uma única curva linear entre a viscosidade e interferência. Define-se assim a interferência total da suspensão de acordo com a Equação 4.17.

$$INT_p = H \sum_{i=1}^{m} x_i \, INT_{ni} \qquad 4.17$$

O parâmetro H compreende outros fatores de dissipação de energia como forma, rugosidade, número de partículas por volume e natureza Newtoniana do fluido. Vale salientar que para cada técnica reológica de medição de viscosidade, haverá uma função diferente com o valor de interferência.

Diferente dos modelos apresentados anteriormente, o modelo de YODEL (FLATT; BOWEN, 2006, 2007) propõe a previsão de valores de tensão de escoamento para suspensões concentradas. No modelo são considerados parâmetros de fração volumétrica, tamanho e distribuição granulométrica das partículas, máximo empacotamento, a rede de percolação formada pelas partículas e forças interparticulares. A rede de percolação pode ser entendida como um indicativo dos aglomerados para que o líquido possa esvair pelo material. O modelo foi validado utilizando dados de Zhou et al. (1999) de suspensões de alumina com diferentes distribuições granulométricas e tensão de escoamento medido pelo método de Vane desenvolvido por Dzuy e Borger (1985) e dados obtidos no ponto isoelétrico, ou seja, com pH que favorece a aglomeração e maiores valores de tensão de escoamento são esperados. Zhou et al. (1999) observaram que quando as forças interparticulares dominavam nos sistemas, os valores de tensão de escoamento apresentaram-se mais

proporcionais à superfície por diâmetro do que ao volume ou ao número de partículas por diâmetro, no entanto as razões ainda necessitavam de maiores estudos.

A motivação do modelo de YODEL vem da necessidade de prever o comportamento reológico de sistemas cimentícios principalmente em presença de aditivos dispersantes. As forças interparticulares consideradas foram forças de dispersão, ou de *van der Waals*, forças eletrostáticas e forças estérica devido a adsorção de uma molécula de dispersante. O modelo tem como ideia básica identificar o número de partículas em contato que não podem ser separadas pela tensão aplicada. Esses contatos que determinam a tensão de escoamento da suspensão. A expressão básica é dada pela Equação 4.18.

$$\tau_0 = m_1 \frac{\phi(\phi - \phi_o)^2}{\phi_{máx}(\phi_{máx} - \phi)} \qquad 4.18$$

No qual τ_0é a tensão de escoamento, ϕ é a fração volumétrica de sólidos, $\phi_{máx}$ é a fração volumétrica máxima, ϕ_o é o limiar de percolação e m_1 é um parâmetro de ajuste, chamado de *prefactor,* que depende dos valores de máxima fração volumétrica, forças interparticulares, distribuição granulométrica por sua vez é dado pela Equação 4.19.

$$m_{1=} \frac{0{,}15\, u_{k,k} a^* A_0}{\pi^4 H^2} \frac{f^*_{\sigma,\Delta}}{R^2_{v,50}} \qquad 4.19$$

No qual A_0 é a constante de Hamaker, $f^*_{\sigma,\Delta}$é função da distribuição granulométrica normalizada, $u_{k,k}$ é o limite para o incremento de volume de cada contato entre partículas que não pode ser separado, H é a distância entre as partículas, $R_{v,50}$ é a mediana dos raios de todas as partículas por volume e a* é o raio médio de curvatura no contato de duas partículas, aproximado para uma curvatura esférica.

Nos casos estudados, a fração volumétrica é elevada (até 0,5) que se desconsiderou o valor do limiar de percolação. Utilizando os dados de literatura, foi possível estimar a valores de tensão de escoamento a partir de valores de fração volumétrica. Observou-se que a tensão de escoamento é inversamente proporcional ao diâmetro médio da suspensão.

Embora boas aproximações, o modelo considera que pelo menos um dos parâmetros físicos através do parâmetro *prefactor* m_1 deve servir de ajuste para correta previsão, principalmente devido a aproximação da curvatura de contato como esférica, especificando o modelo. No entanto para pós com morfologias semelhantes ou para um mesmo pó no qual as forças interparticulares são modificadas, o modelo YODEL permanece válido.

Outros autores ajustaram esse modelo para outros sistemas, como Dakskobler, Kocjan e Bowen (2016) que analisaram suspensões de alumina e zircônia em parafina, ajustando o parâmetro raio característico dependente da distribuição granulométrica e morfológica e obtiveram boa correlação da tensão de escoamento com a fração granulométrica.

De forma geral, o comportamento reológico de suspensões concentradas é afetado por diversos fatores: forças interparticulares, morfologia, granulometria, empacotamento, temperatura e fração volumétrica

5 Reometria

A Reometria faz parte da Reologia e engloba equipamentos, configurações e experimentos que tornam possíveis obter medidas físicas de parâmetros reológicos.

Reômetro é o nome dado ao equipamento que realiza os ensaios reológicos e pode ser dividido majoritariamente em tubular e rotacional. Para suspensões concentradas, reômetros rotacionais apresentam-se mais propícios, pois permitem impor maiores deformações. (MACOSKO, 1994)

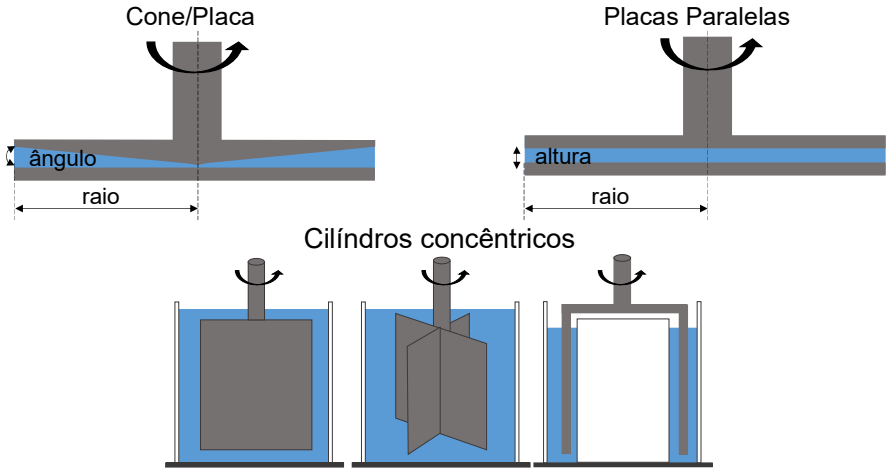
5.1 Reômetro rotacional

Reômetros rotacionais são capazes de aplicar tensão de cisalhamento a uma única amostra de material de forma contínua. Por medição de uma série de combinações de tensão e taxa de cisalhamento, uma curva de escoamento pode ser determinada.

Em reômetros rotacionais, é possível obter os parâmetros reológicos, em certo momento ou intervalo de tempo, controlando a tensão de cisalhamento aplicada e medindo valores de deformação ou taxa de cisalhamento, chamado de reômetro de tensão controlada, ou contrário, conhecido como reômetro de taxa controlada. Comparado a um reômetro de taxa controlada, um reômetro de tensão controlada normalmente tem maior sensibilidade, principalmente em taxas de cisalhamento muito baixas, e podem diferenciar melhor entre os fluidos altamente não-newtonianos (SCHRAMM, 2006).

As geometrias mais utilizadas para este equipamento são: cilindros concêntricos, cone/placa e placas paralelas, conforme ilustrado na Figura 5-1.

Figura 5-1 - Geometrias típicas de reômetros rotacionais: cone/placa, placas paralelas e cilindros concêntricos.



Fonte: elaborada pela autora

Cada geometria apresenta uma distribuição do fluxo de velocidade e a partir das dimensões das geometrias, é possível desenvolver equações analíticas de parâmetros reológicos que utilizam valores de torque e de velocidade de rotação medidos. Os principais parâmetros calculados são tensão de cisalhamento, deformação, taxa de cisalhamento e tensão normal N_1 e N_2 (agem no plano perpendicular à força aplicada).

Cada geometria se adequada melhor para fluidos característicos, condições de ensaio e informações reológicas que deseja ser conhecida ou controlada. Na Tabela 5-1 são listadas as principais vantagens e desvantagens das diversas geometrias.

Tabela 5-1: Características principais dos vários tipos de reômetros rotacionais.

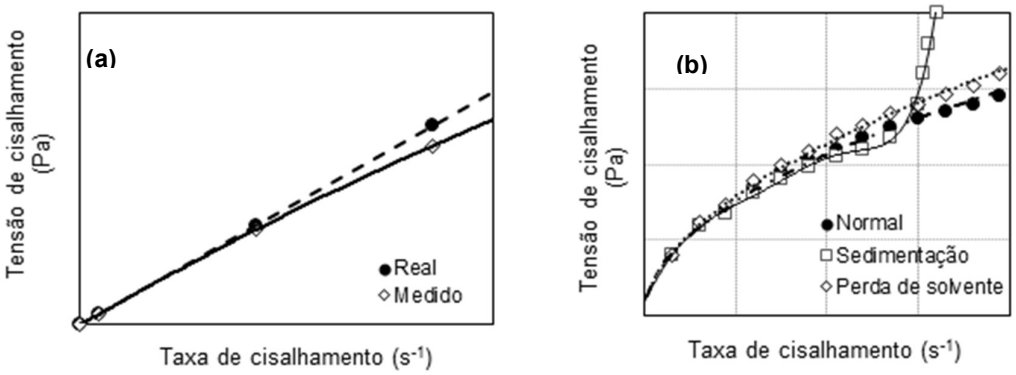
Reômetro	Vantagens	Desvantagens
Cilindros concêntricos	- Taxa de cisalhamento relativamente elevada; - Deformações homogêneas; - Ideal para suspensões.	- Limitado a η < 100 Pa.s; - Difícil de medir N_1; - Efeito parede; - Dissipação viscosa; - Escoamentos secundários;
Cone/Placa	- Gama ilimitada de viscosidade; - Deformação homogênea; - Fácil de medir N_1; - Equações simples.	- Taxas de cisalhamento máximas inferiores a 10 s^{-1} para fluidos muito viscosos; - Amostras muito viscosas difíceis de manusear; - Correções inerciais para η baixos; - Escoamentos secundários.
Placas paralelas	- Facilidade de carregamento da amostra; - Possibilidade de medição do N_2 (através de N_1 - N_2); - Permite retardar a fratura diminuindo o gap; - Gama limitado de viscosidade.	- Taxas de cisalhamento inferiores a 30 s^{-1} para fluidos muito viscosos; - Deformação não homogênea; - Escoamento secundários; - Correções inerciais para η baixos.

Fonte: (MACOSKO, 1994).

Pode-se dizer que reômetros rotacionais são um dos mais utilizados, uma vez que selecionada a geometria de medição, pode-se estudar materiais com diferentes características, utilizando quantidades reduzidas de amostras. No entanto, o conjunto de parâmetros que influenciam a viscosidade é elevado como a concentração de sólidos, as características do meio líquido, a temperatura, o tempo decorrido após a mistura, as mudanças físicas ou químicas, perda de solvente, as características físicas dos sólidos bem como as forças de interação entre partículas passam a afetar o comportamento reológico. Por isso, devem-se levar em consideração os erros experimentais, mesmo para os aparelhos de última geração.

A má escolha do tipo de ensaio, variação da temperatura durante o teste ou geometria para realização do teste, podem afetar os resultados e dificultar a compreensão dos fenômenos envolvidos, conforme apontado na Figura 5-2.

Figura 5-2- Resultados obtidos em ensaios com falhas durante os testes. Em (a) falta de controle da temperatura da amostra, em (b) perda de contato da geometria com a amostra devido à sedimentação das partículas e perda de solvente.



Fonte: (SCHRAMM, 2006).

Para todos os resultados apresentados anteriormente, realizaram-se um ensaio de fluxo, no qual impôs-se um intervalo de taxa de cisalhamento e mediram-se valores de tensão. No caso (a) foi utilizada geometria do tipo placas paralelas e não houve controle da temperatura, fato que resultou na diferença entre o valor real do medido. No caso (b) foi analisada uma suspensão com geometria de cilindros concêntricos. Neste caso existem dois problemas: a falta de uma tampa (*solvent trap*) para evitar a perda do solvente para o meio ambiente e também a má escolha da geometria que facilitou a sedimentação das partículas.

5.2 Métodos de ensaio reológico

Os materiais de estudo são viscoelásticos, ou seja, seu comportamento é intermediário entre um fluído newtoniano viscoso e um sólido perfeitamente elástico. Líquidos viscosos possuem a forma do recipiente que o contém e escoam irreversivelmente, enquanto sólidos elásticos apresentam forma geométrica característica e ao se deformarem por ação de uma força externa, recuperam a posição inicial após a retirada da mesma.

Materiais viscoelásticos, quando cisalhados, apresentam instantânea deformação como um sólido de Hooke, seguido por uma deformação contínua próxima de um líquido. A viscoelasticidade é uma resposta dependente do tempo. Nos reômetros rotacionais, as medidas de viscoelasticidade podem ser realizadas por caracterização

reológica através de métodos rotacionais de fluxo, oscilatório e fluência e recuperação e relaxação (MACOSKO, 1994).

5.2.1 Ensaios de fluxo

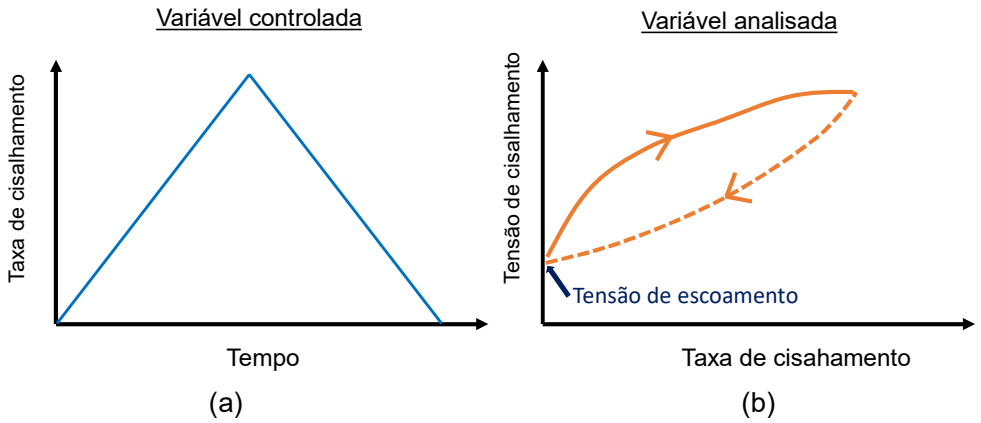
O ensaio de fluxo consiste em aplicar uma força ou deformação e medir a resistência do material quanto a este esforço aplicado. Com a variação da taxa ou tensão de cisalhamento, pode-se traçar a curva de escoamento e, através desta ou de equações adequadas de estado reológico, podem ser obtidas as propriedades reológicas de viscosidade, de tensão de escoamento e primeira e segunda diferença das tensões normais, N_1 e N_2.

A solicitação aplicada na amostra ocorre sempre para mesmo sentido. Os métodos de ensaios de fluxo realizados podem ser ensaio de rampa de taxa de cisalhamento, ensaio de taxa de cisalhamento constante (*stress growth*) e rampa de tensão de cisalhamento (*stress ramp*).

5.2.1.1 Rampa de taxa de cisalhamento

O ensaio de rampa de taxa de cisalhamento consiste em aplicar taxa de cisalhamento crescente ou decrescente na amostra. Há a possibilidade de combinar rampa crescente seguida da rampa decrescente, ou vice-versa, ou ainda com um intervalo de repouso entre elas. A variável controlada é a taxa de cisalhamento e a variável analisada é a tensão de cisalhamento ou ainda a força normal. A viscosidade é analisada como a relação pontual entre tensão e taxa de cisalhamento, conhecida como viscosidade aparente. A Figura 5-3 apresenta: (a) um esquemático do procedimento com aumento seguido de queda do valor de taxa de cisalhamento e (b) uma possível reposta da tensão de cisalhamento.

Figura 5-3 - Procedimento experimental do ensaio de fluxo de rampa de taxa de cisalhamento, (a) representando a variável controlada taxa de cisalhamento e (b) a análise da tensão de cisalhamento.



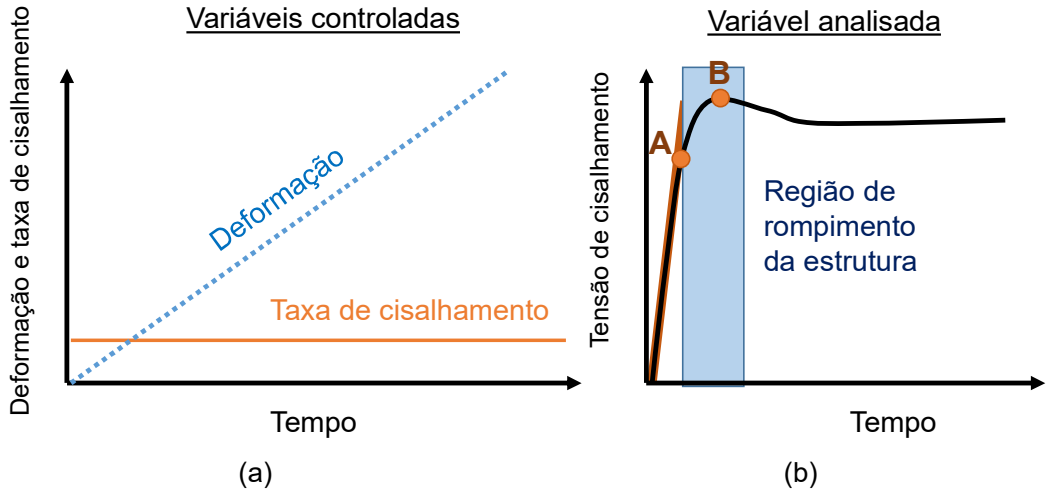
Fonte: elaborado pela autora.

Na Figura 5-3 (b) é demonstrado o valor de tensão de cisalhamento que pode ser extrapolada pelos dados lidos aproximados por algum modelo reológico ou a tensão em certa taxa mínima de leitura do equipamento. Os modelos reológicos de materiais viscoplásticos, como Casson, são bem explorados para esse método de ensaio, utilizando as curvas de desaceleração. A área entre as curvas respostas é conhecida como área de histerese. Seu valor é um indicativo da estabilidade do sistema.

5.2.1.2 **Ensaio de taxa de cisalhamento constante (*stress growth*)**

Outro ensaio em que se é possível distinguir a região de quebra da estrutura do material é o ensaio de taxa de cisalhamento constante ou *stress growth*. Consiste em aplicar um aumento crescente de deformação a uma taxa de cisalhamento constante enquanto a tensão de cisalhamento é monitorada, Figura 5-4. Em certa deformação crítica, a estrutura se rompe e, por consequência, flui. Assim, a tensão de escoamento pode ser inferida como o pico da tensão de cisalhamento. A seguir é apresentado um esquemático desde ensaio, com as variáveis controladas e analisada.

Figura 5-4 – Procedimento experimental do ensaio de taxa de cisalhamento constante (*stress growth*) no qual o material é exposto ao aumento de deformação a uma taxa de cisalhamento constante (a) enquanto a tensão de cisalhamento é monitorada (b).



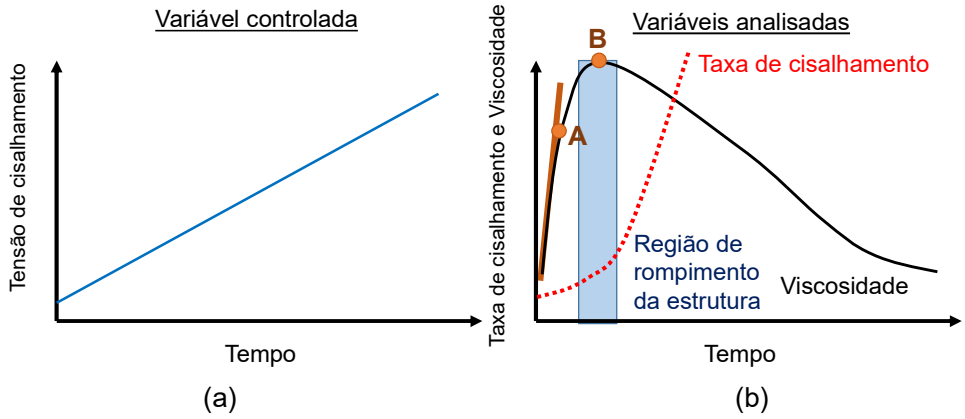
Fonte: elaborada pela autora.

A tensão de escoamento pode ser considerada como aquela no ponto A (Figura 5-4 (b)), correspondente ao final da deformação linear e início da quebra das estruturas ou ainda como o ponto B, referente a total quebra da estrutura.

5.2.1.3 **Rampa de tensão de cisalhamento (*stress ramp*)**

No ensaio de rampa de tensão de cisalhamento (*stress ramp*) objetiva-se a determinação do valor da tensão de escoamento. Para isso, aplica-se o aumento da tensão de cisalhamento a certa taxa determinada, a fim de determinar a região na qual ocorre pico no valor da viscosidade, ou seja, quando a estrutura elástica se rompe. Verificada essa região, é possível inferir valores de tensão de escoamento como aquela tensão na qual ocorre o pico da viscosidade. A Figura 5-5 apresenta: (a) um esquemático do controle desse ensaio e (b) a resposta esperada do ensaio de rampa de tensão de cisalhamento.

Figura 5-5 – Ensaio de rampa de tensão de cisalhamento (a) esquemático do procedimento (variáveis de controle) e (b) esperada resposta (variáveis analisadas)



Fonte: elaborado pela autora.

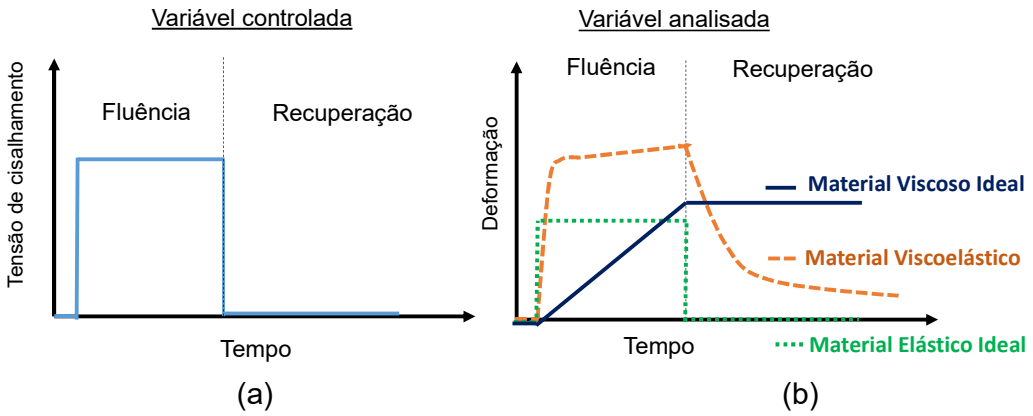
Nota-se que a taxa de cisalhamento aumenta consideravelmente devido à quebra da estrutura após alcance da tensão de escoamento, o que leva a queda da viscosidade. A principal dificuldade desse procedimento é definir a melhor taxa de aumento da tensão de cisalhamento que garanta medida da tensão de cisalhamento.

Por se tratar de uma região de quebra de estrutura, há divergência quanto ao valor exato de tensão de escoamento. Essa pode ser considerada como o ponto A da Figura 5-5 (b) correspondente ao término da região linear e começo do escoamento, conhecida como ponto de tensão de escoamento linear. Ou ainda considerado como o ponto B, quando ocorre a completa quebra da estrutura, conhecido como tensão de escoamento dinâmica (ZHANG et al., 2009).

5.2.2 Fluência e recuperação (*creep recovery*)

O ensaio de fluência e recuperação ou *creep recovery* permite diferenciar de forma clara as respostas elásticas das viscosas através da inclusão do parâmetro tempo de resposta. Consiste na aplicação de certa tensão de cisalhamento por certo intervalo seguida de retirada total dessa tensão, analisando-se sua recuperação. Em ambas etapas, a deformação do material é acompanhada. A Figura 5-6 (a) representa o ensaio de fluência e recuperação e (b) possíveis respostas dos materiais.

Figura 5-6 - (a) Procedimento do ensaio de fluência e recuperação e (b) resposta de um material elástico, viscoso e viscoelástico.



Fonte: elaborada pela autora.

A maior vantagem desse método está na etapa de recuperação, pois torna capaz a separação e quantificação da deformação em uma parte viscosa e outra parte elástica (SCHRAMM, 2006).

O material é chamado de elástico ideal quando responde instantaneamente à tensão de cisalhamento aplicada atingindo certo valor de deformação, linearmente proporcional à tensão. Após a retirada dessa tensão, a deformação é totalmente reversível (curva verde Figura 5-6 (b)). O outro extremo de comportamento é o líquido ideal no qual ao se aplicar certa tensão de cisalhamento durante certo intervalo, o material se deforma continuamente e linearmente proporcional à tensão. Após a retirada, o material não recupera sua deformação, ou seja, a deformação é irreversível (curva azul Figura 5-6 (b)).

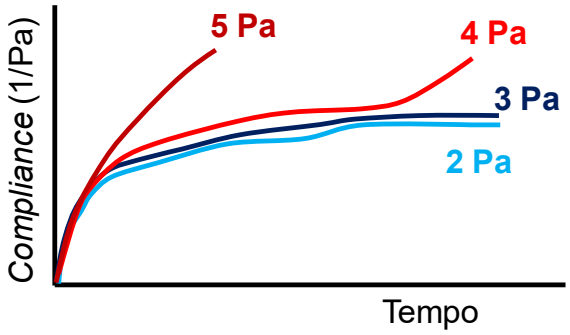
Intermediário a esses dois comportamentos está o material viscoelástico, que apresenta parte do comportamento viscoso e parte elástico. Com a aplicação da tensão, o material apresenta uma deformação rápida crescente devido sua componente elástica, seguida de gradativa redução da inclinação. Em seguida, a curva apresenta uma inclinação constante representando a componente viscosa (curva laranja Figura 5-6 (b)). Durante a recuperação, caso a tensão imposta tenha sido maior que a tensão de escoamento, haverá recuperação, no entanto, não será total.

No caso do ensaio de fluência e recuperação define-se o valor de *compliance* ($J(t)$) como a relação da deformação ($\gamma(t)$) e tensão aplicada (τ), dependentes do tempo, conforme Equação 5.1:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau} \qquad 5.1$$

Na região de viscoelasticidade linear, o valor de *compliance* é independente da tensão (SCHRAMM, 2006), ou seja, as curvas de *compliance* pelo tempo de diferentes tensões devem ser iguais. Ao realizar ensaios de fluência e recuperação é comum a realização de múltiplos ensaios crescentes para determinar a região de viscoelasticidade linear e tensão de escoamento, tensão na qual o gradiente de *compliance* com o tempo se difere de ensaios com tensões menores. A Figura 5-7 apresenta um exemplo da análise dos valores de *compliance* para ensaios múltiplos. No caso, a tensão de escoamento está entre 3 e 4 Pa, pois a curva de 4 Pa se afasta do comportamento anterior e o valor de *compliance* aumenta, há maior deformação.

Figura 5-7 - Exemplo da análise de *compliance* para estimativa do valor de tensão de escoamento para ensaios múltiplos de fluência e recuperação.



Fonte: elaborada pela autora.

Deve-se atentar a necessidade de o tempo de recuperação garantir que o material relaxe e não acumule tensão entre as aplicações de tensão.

5.2.3 Oscilatório

Nos métodos anteriores, as amostras são solicitadas em um fluxo estacionário. Esse novo método consiste em aplicar tensões ou deformações oscilantes, ou seja, alternam o sentido de deformação, o rotor gira para direita e depois para esquerda. O ensaio oscilatório é conhecido também como “teste dinâmico”, executado em baixas

deformações que não causam a ruptura da estrutura em formação, logo, na região de viscoelasticidade linear. O ângulo de deflexão menor que 1º costuma manter o material na região de viscoelasticidade linear (SCHRAMM, 2006). Esse método consiste em aplicar uma deformação senoidal sobre a amostra modelado conforme a Equação 5.2. A resposta a esta solicitação – a tensão (τ) – é obtida da Equação 5.3:

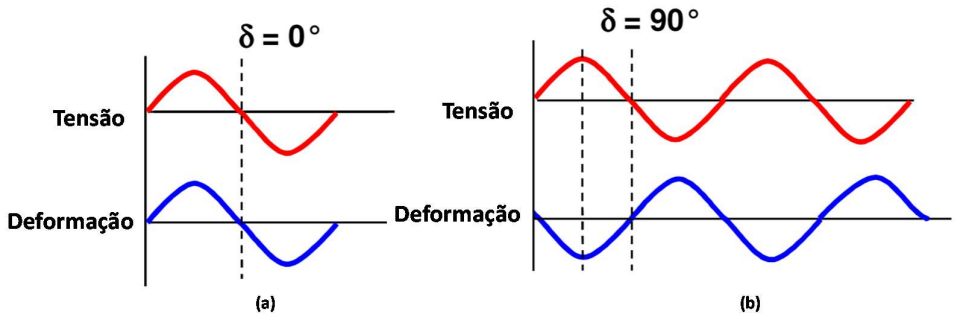
$$\gamma = \gamma_0 * \mathrm{sen}(\omega t) \qquad 5.2$$

$$\tau = \tau_0 * \mathrm{sen}(\omega t + \delta) \qquad 5.3$$

em que ω é a velocidade angular, t tempo, γ_o é a amplitude máxima de deformação e δ é o ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação.

Os comportamentos limites para os materiais são: sólido *Hookeano*, onde a tensão está em fase com a deformação (δ = 0), e fluido *Newtoniano*, no qual a tensão está defasada em relação à deformação (δ = 90°). A maioria dos materiais existentes não apresenta comportamento de sólidos ou líquidos ideais e, sim, uma combinação dos mesmos, denominado de viscoelasticidade, sendo 0 < δ < 90°, conforme a Figura 5-8.

Figura 5-8 - Esquema ilustrativo do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta, (a) em fase e (b) defasada.



Fonte: elaborada pela autora.

Das Equações 5.2 e 5.3 o módulo G*, denominado módulo complexo, pode ser calculado relacionando a tensão pela deformação, conforme Equação 5.4. O módulo complexo é a medida da resistência à deformação total do material.

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \qquad 5.4$$

Este módulo, por ser um número complexo, pode ser divido em duas componentes, real e imaginária, respectivamente a componente elástica, conhecida como módulo de armazenamento ou módulo elástico (G'), e a componente viscosa ou módulo de perda (G''), representadas nas Equações 5.5, 5.6 e 5.7. O módulo elástico é a medida da elasticidade do material, ou seja, a habilidade do material de armazenar energia. Já o módulo viscoso é a habilidade do material de dissipar energia ou perda de energia como calor.

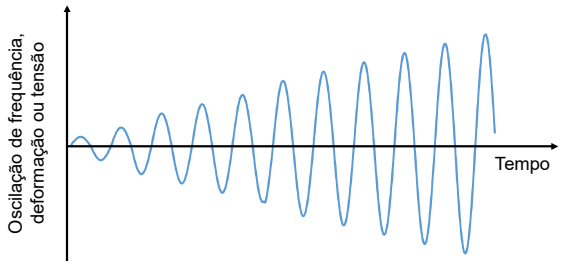
$$\mathrm{G}' = G^* \cos\delta \qquad 5.5$$

$$\mathrm{G}'' = G^* \operatorname{sen}\delta \qquad 5.6$$

$$\tan\delta = \frac{\mathrm{G}''}{\mathrm{G}'} \qquad 5.7$$

Material puramente viscoso apresenta δ = 90°, logo G'=0 e G"=G*. Material puramente elástico apresenta δ = 0°, logo G'=G* e G"=0 (STEFFE, 1996). O material terá comportamento viscoelástico sólido quando sua componente elástica (G') for maior que a componente viscosa (G") e, um comportamento viscoelástico viscoso quando esta relação for contrária. O método oscilatório e de fluência e recuperação fornecem informações importantes sobre materiais viscoelásticos e são complementares. O oscilatório proporciona dados de elasticidade e viscosidade relacionado a frequência aplicada. Frequências baixas garantem mais certamente que o material esteja na região de viscoelasticidade linear, no entanto eleva demasiadamente o tempo de ensaio. (SCHRAMM, 2006) As variáveis que são exploradas nos testes oscilatórios são a frequência, deformação (amplitude) ou tensão, conforme Figura 5-9.

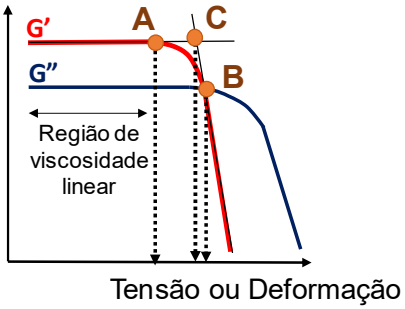
Figura 5-9 – Procedimento de ensaio rotacional oscilatório



Fonte: elaborada pela autora.

Para cálculo da tensão de escoamento, pode-se realizar varredura de deformação (ou de tensão), aumentando-se a amplitude (ou tensão) e interpreta-se o gráfico dos módulos G' e G" em função da deformação (ou tensão). A Figura 5-10 demonstra um exemplo de determinação da região de viscoelasticidade linear e tensão de escoamento dos resultados de varredura de tensão oscilatória

Figura 5-10 – Resposta do ensaio oscilatório de varredura de tensão para determinação da tensão de escoamento (pontos A, B e C)



Fonte: elaborada pela autora.

A região inicial na qual o valor de G', correspondente a componente elástica, é maior que G", componente viscosa, e ambas são horizontais e paralelas corresponde a região de viscoelasticidade linear. Após atingir uma tensão de escoamento ou deformação crítica, na qual a estrutura do material é quebrada, o material escoa. Há certa divergência de como extrair o valor da tensão de escoamento ou deformação crítica, visto por três métodos (três pontos A, B e C) da Figura 5-10. Pode-se considerar a tensão de escoamento ou deformação crítica como o ponto A, início da queda do valor de G', representando o início da quebra da estrutura (BARNES; NGUYEN, 2001). Ou ainda como o ponto B, quando G'=G" (módulo característico), quando a contribuição elástica e viscosa são fundamentalmente iguais (KUGGE;

VANDERHOEK; BOUSFIELD, 2011). Há ainda a possibilidade de considerar o ponto C como correspondente da tensão de escoamento ou deformação crítica, indicado pela intersecção da linha horizontal de G', logo antes da tensão de escoamento (ou deformação crítica) com a linha de tendência potência (segue lei de potência) dos valores logo abaixo da tensão de escoamento (DINKGREVE et al., 2016). A região entre esses pontos corresponde então a zona da tensão de escoamento.

No caso da geometria de placas paralelas, a deformação (γ) pode ser apresentada com valor em radianos, através da relação entre raio da placa (r) e da altura da mostra (h) com a porcentagem de amplitude aplicada (ε), conforme Equação 5.8

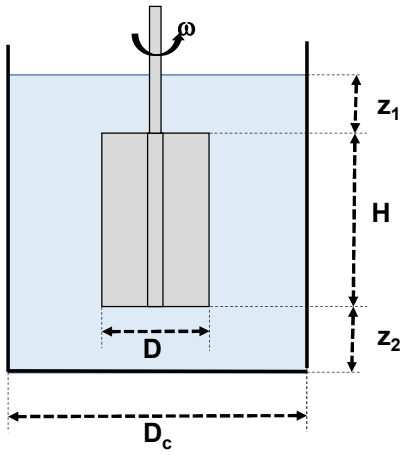
$$\gamma = \frac{\varepsilon \,.\, \mathrm{h}}{\mathrm{r}} \qquad 5.8$$

5.3 Método de Vane

Dzuy e Borger (1985) buscaram calcular valores de tensão de escoamento mais apurados e menos dependentes das condições experimentais. A fim de minimizar o escorregamento do material nas paredes de cilindro concêntricos, o rotor utilizado foi o Vane, formado por 4 haletas igualmente dispostas ao redor de um cilindro central. Basicamente o Vane é inserido na amostra contida em um copo e rodado lentamente a uma taxa de cisalhamento constante (*stress growth*) (DZUY; BOGER, 1985) ou ainda por tensão controlada (*stress ramp*) (STEFFE, 1996). Assume-se que o fluido escoa ao longo de uma superfície cilíndrica de área $\pi DH + 2(\pi D^2/4)$, no qual D e H são respectivamente o diâmetro e altura do Vane (Figura 5-11), e o torque para superar a tensão de escoamento pode ser escrito conforme a Equação 5.9.

$$M_0 = (\pi DH)\frac{D}{2}\tau_0 + 2\int_0^{D/2} 2\,\pi\,\tau_e\,r^2 dr \qquad 5.9$$

Figura 5-11 – Diagrama do aparato Vane para medir tensão de escoamento



Fonte: elaborada pela autora, adaptação (DZUY; BOGER, 1985)

No qual τ_0 é a tensão de escoamento e $\tau_e(r)$ é a tensão de cisalhamento nas extremidades superior e inferior. Se τ_e é considerado constante e igual a τ_0, a Equação 5.9 pode ser simplificada para a Equação 5.10.

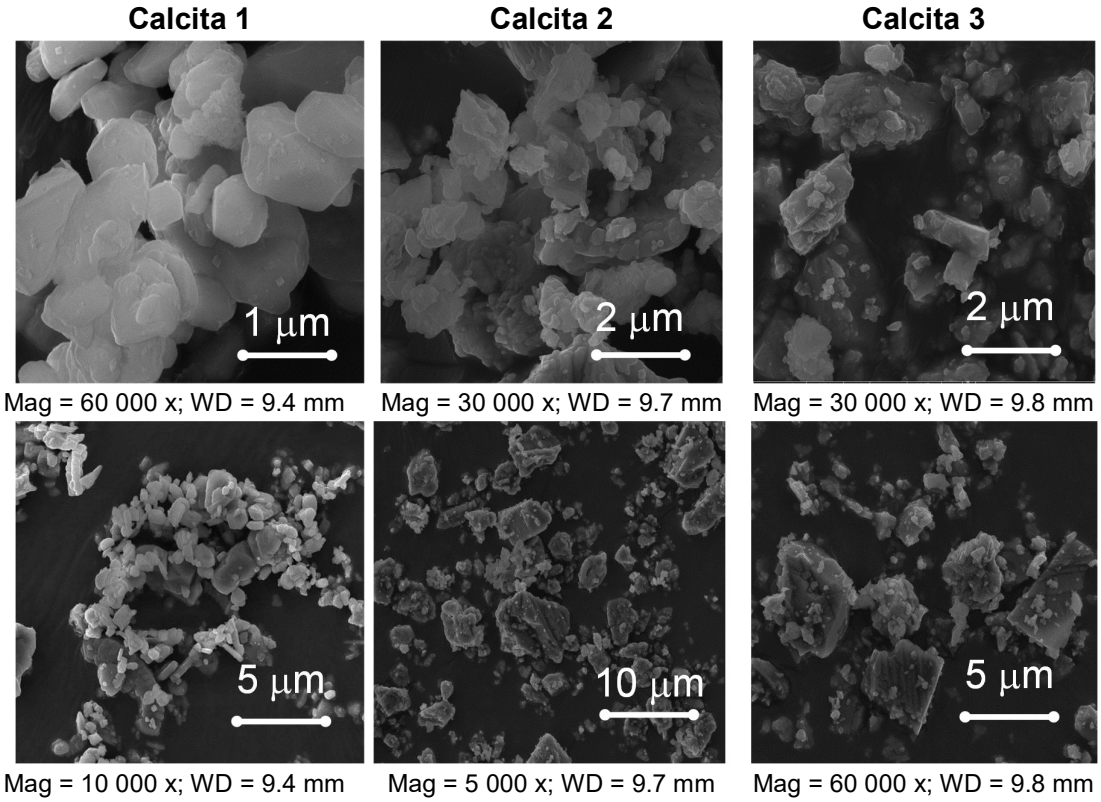
$$M_0 \equiv \frac{\pi}{2} D^3 \left(\frac{H}{D} + \frac{1}{3}\right) \tau_0 \qquad 5.10$$

Para que a perturbação seja mínima, algumas relações de dimensões devem ser respeitadas : H/D<3,5; Dc/D>2,0; Z_1/D>1,0 e Z_2/D>0,5 (DZUY; BOGER, 1985). Pelo método de taxa de cisalhamento constante ou rampa de tensão de cisalhamento, determina-se o pico do torque que substituído na Equação 5.10, fornecendo o valor da tensão de escoamento.

6 Carbonato de cálcio: propriedades físicas, de superfície e reológicas

Carbonatos se referem a minerais que contém o íon carbonato (CO_3^{2-}). Carbonatos anidros podem ser divididos dependendo do seu sistema cristalino: ortorrômbico como aragonita ($CaCO_3$) e witherita ($BaCO_3$) e trigonal como calcita ($CaCO_3$), magnesita ($MgCO_3$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). O carbonato mais comum e estável é a calcita, utilizada para fabricação de cimento, cal, papel e corretor da acidez de solos. A Figura 6-1 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de três calcitas distintas usadas como material de construção civil estudadas por (DAMINELI et al., 2016):

Figura 6-1 - Microscopias eletrônicas de varredura das calcitas; parâmetros de magnificação (MAG) e distância de trabalho (WD) estão indicadas para cada imagem.



Fonte: (DAMINELI et al., 2016)

Observa-se que embora as calcitas apresentem características químicas e mineralógicas semelhante, as distribuições de forma e tamanho são muito diferentes. Essas calcitas apresentam densidade real 2,70 g/cm³ e se diferenciam quanto a área

superficial específica, levando a valores de fator de forma diferentes, respectivamente 5,06; 2,16 e 3,43 (DAMINELI et al., 2016).

Calcita é amplamente encontrada na superfície terrestre, cujos maciços de rochas sedimentares são conhecidos como calcários, formados por processo orgânico, devido à deposição de esqueletos e carapaças de animais marinhos, ou inorgânico, pela precipitação direta de carbonato de cálcio em soluções aquosas. A dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) apresenta propriedades físicas similares à calcita e comumente encontradas próximas. Acredita-se que as rochas dolomíticas foram formadas pela substituição do cálcio pelo magnésio (SAMPAIO; DE ALMEIDA, 2009). Por impurezas, pode-se esperar nos calcários: argila, sílica, compostos de enxofre e fósforo, ferro.

Sinteticamente o calcário pode ser precipitado. Para tal, calcina-se o calcário, obtendo-se a cal (CaO) e gás carbônico (CO_2), seguida da hidratação da cal para obter cal hidratada ($Ca(OH)_2$) e, por sua vez, a cal hidratada é reagida com gás carbônico para formar novamente carbonato de cálcio. As vantagens do carbonato de cálcio precipitado são seu alto índice de alvura e baixa presença de impurezas, condizente com o uso em indústria de papel (CARVALHO; ALMEIDA, 1997).

A solubilidade em água dos carbonatos em geral é baixa. A interface calcita/água é eletricamente carregada quando imerso em meio polar, como a água, devido ao mecanismo conhecido como dissociação iônica, no qual pode haver dissociação desigual dos íons constituintes do cristal, Ca^{2+} e CO_3^{2-} (Reação 6.1), gerando a carga da superfície (FAIRHURST; LEE, 2011).

$$CaCO_{3_{(s)}} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad 6.1$$

Os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} controlam a polaridade e densidade elétrica da superfície (íons determinantes de potencial - PDI). A superfície da calcita hidratada, então, pode conter sítios de ânions protonados ($> CO_3H$) e sítios de cátions hidroxilados ($> CaOH$). As reações de protonação e desprotonação desses sítios, que correspondem a quantidade de sítios carregados positiva ou negativamente na superfície do mineral, são dependentes do pH de acordo com as Reações 6.2, 6.3 e 6.4 (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017).

$$> CaOH + OH^- \leftrightarrow > CaO^- + H_2O \quad 6.2$$

$$> CO_3H + OH^- \leftrightarrow > CO_3^- + H_2O \quad 6.3$$

$$> CaOH + H^+ \leftrightarrow > CaOH_2^+ \quad 6.4$$

Dessa forma, é esperado que a carga da superfície e o valor de potencial zeta de calcitas em soluções aquosas sejam determinados pelo pH. No entanto, o desenvolvimento de cargas superficiais em calcitas é mais complexo que simples protonação ou desprotonação dos sítios da superfície, como no caso de óxidos de metais, pela importante contribuição dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-}. Os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} adsorvem na superfície do mineral através de reações de complexação, como a Reação 6.5 e, em presença de CO_2, Reações 6.6 e 6.7 (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017).

$$> CO_3H + Ca^+ \leftrightarrow > CO_3Ca^+ + H^+ \quad 6.5$$

$$> CaOH + CO_2 \leftrightarrow > CaCO_3^- + H^+ \quad 6.6$$

$$> CaOH + CO_2 \leftrightarrow > CaHCO_3^0 \quad 6.7$$

Sendo assim, as condições de equilíbrio são influenciadas pelo pH, concentração das espécies iônica e, em condições de sistema aberto, a pressão parcial de CO_2 em solução. Além disso, os íons disponíveis podem adsorver na superfície da calcita segundo Reações 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12 (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017) e o CO_2 atmosférico pode dissolver na água, reagindo com o íon hidroxila (OH^-) e formar bicarbonato ($HCO_3{}^-$), conforme reação 6.13.

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \quad 6.8$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \quad 6.9$$

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \quad 6.10$$

$$Ca^{2+}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Ca(OH)^+{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \quad 6.11$$

$$Ca^{2+}{}_{(aq)} + HCO_3{}^-{}_{(aq)} \leftrightarrow CaHCO_3^-{}_{(aq)} \quad 6.12$$

$$CO_{2(g)} + OH^-{}_{(aq)} \leftrightarrow HCO_3{}^-{}_{(aq)} \quad 6.13$$

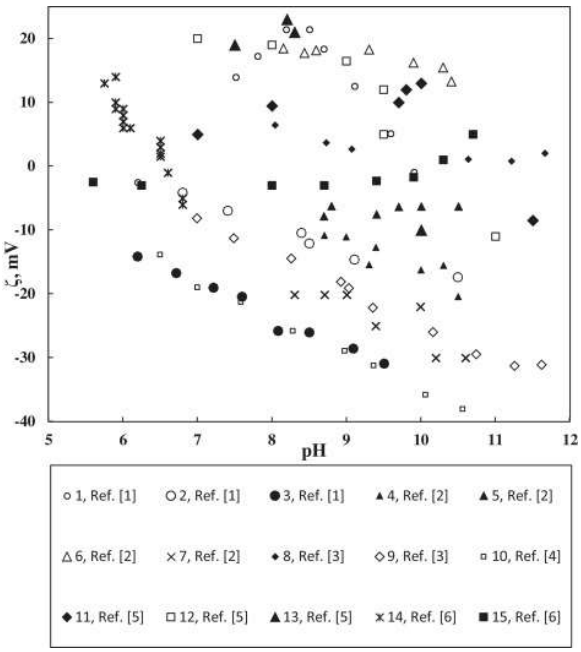
O íon carbonato (CO_3^{2-}) dissociado pode reagir com água e formar o bicarbonato (HCO_3^-) em solução (reação 6.8). É visto, pelas reações acima, que o pH e a pressão parcial de CO_2 determinam as concentrações de Ca^{2+} e CO_3^{2-} na solução em equilíbrio. Aparente tendências entre potencial zeta e pH, efetivamente refletem o fato do pH e da concentração de cálcio serem diretamente relacionados, no caso de pressão parcial de CO_2 fixa. Assim sendo, o H^+ não é o PDI para calcita, e sim o íon Ca^{2+} (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017). Outros íons contaminantes afetam a espessura da dupla camada elétrica e outros íons, como Mg^{2+} e SO_4^{2-} no caso do carbonato de cálcio, podem controlar ainda a cargas da superfície.

Uma solução de $CaCO_3$ exposta a CO_2 a 25ºC tem pH de equilíbrio de 8-9,5 (MORSE, 1986). O equilíbrio entre calcita e água em presença de CO_2 é alcançado quando a maioria dos íons carbonatos torna-se bicarbonato. (ALROUDHAN; VINOGRADOV; JACKSON, 2016) A cinética de dissolução do carbonato depende de várias etapas: difusão dos íons em solução até a superfície, a adsorção e migração do íon a um sítio ativo, migração, dessorção e difusão dos produtos. Muitos minerais apresentam a cinética controlada pelas reações na superfície que tendem a não ser lineares em relação a saturação (MORSE; ARVIDSON, 2002).

Somasundaran e Agar (1967) sugerem pelos cálculos termodinâmicos que os íons em solução H^+, OH^-, Ca^{2+} e HCO_3^- sejam determinantes do potencial em todo espectro de pH e o íon CO_3^{2-} apenas é determinante em pH maior que 9. MORSE (1986) relata observações de mudança da carga de superfície vagarosas por longos períodos de tempo.

Alroudhan, Vinogradov e Jackson (2016) compilaram vários valores de potencial zeta para calcita e calcários naturais e precipitadas, medidos na sua maioria pelo método eletroforético, apresentado na Figura 6-2.

Figura 6-2 – Valores de potencial zeta em função do pH de calcitas, naturais ou artificiais, reportado por diversos autores.

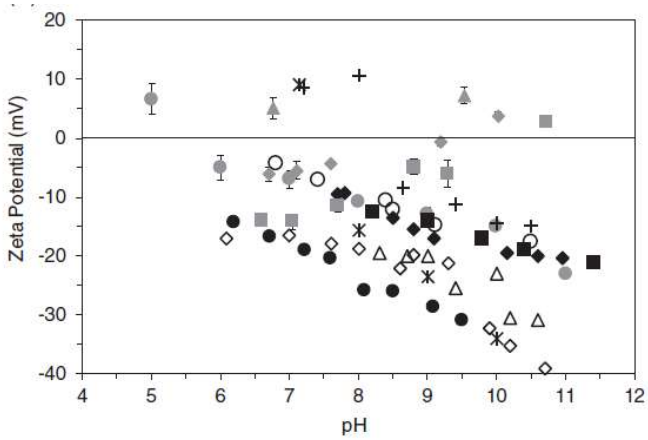


Fonte: (ALROUDHAN; VINOGRADOV; JACKSON, 2016)

Como os autores pontuam, essa dispersão de valores ocorre uma vez que as diferentes suspensões provêm de calcitas diferentes (naturais ou artificiais), alguns autores controlam a pressão parcial de gás carbônico em sistemas fechados ou abertos, embora a maioria faz as medidas em sistemas abertos e sem controle da pressão parcial do CO_2, apresentam diferentes eletrólitos em solução e, portanto, diferentes forças iônicas.

Al Mahrouqi, Vinogradov e Jackson (2017) reuniram resultados de mais de 30 autores para investigar a superfície e cargas de calcitas, através de medidas de potencial zeta. Em um único gráfico reuniram valores de potencial zeta de calcitas naturais em função do pH de nove publicações, conforme Figura 6-3.

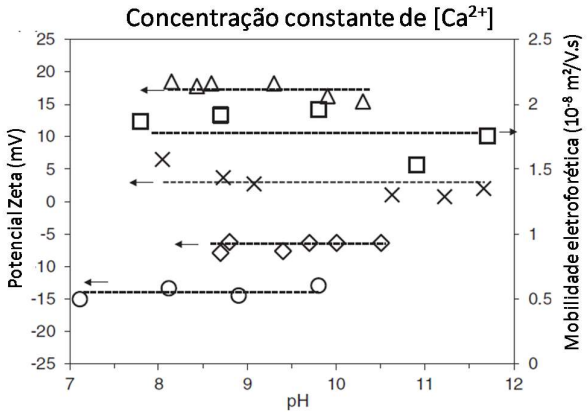
Figura 6-3 - Valores de potencial zeta em função do pH de calcitas e calcários naturais reportado por diversos autores



Fonte: (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017)

Embora a maioria dos autores encontraram valores negativos de potencial zeta com o aumento do pH, os valores variam de +29 a -39 mV. Possivelmente o potencial zeta depende dos eletrólitos adicionados e suas concentrações, também depende da calcita, como foi preparada e condições experimentais (de pH, concentração de cálcio e CO_2 na solução), mas que não é diretamente controlado pelo pH. Ao analisar dados sobre a contribuição da mudança de pH em amostra cuja concentração de Ca^{2+} permaneceu constante, notaram que o valor de potencial zeta não se alterou com o pH, conforme Figura 6-4.

Figura 6-4 – Valores de potencial zeta e mobilidade eletroforética em função do pH para concentrações constantes do íon cálcio: pCa=2,1 (□), pCa=3,3 (x), pCa=2 (Δ), pCa=3 (◊) e pCa=2 (○).

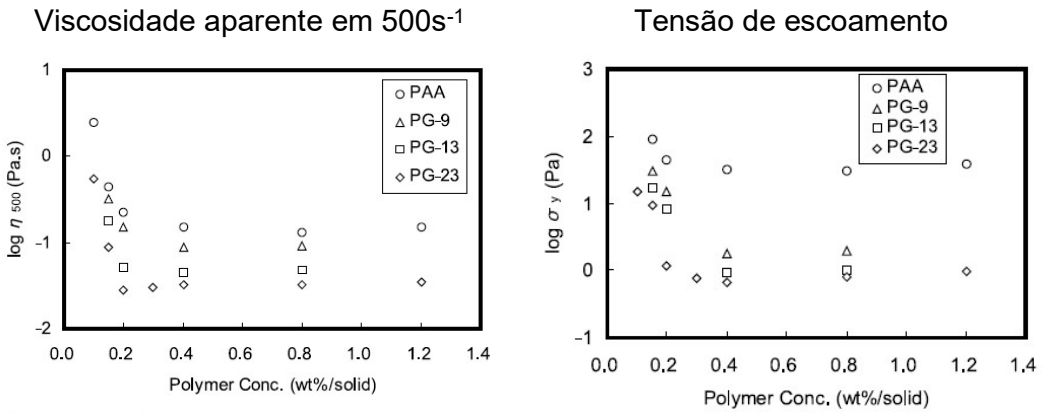


Fonte: (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017)

Tobori e Amari (2003) estudaram o comportamento reológico de suspensões concentradas de carbonato de cálcio em presença de dois aditivos, um homopolímero (PAA - *sodium polyacrylate homopolymer*) e copolímero com diferentes tamanhos cadeia lateral (PG - *comb-grafted copolymer*) com mecanismo de estabilização respectivamente eletrostática e eletroestérica. As partículas de carbonato de cálcio apresentavam diâmetro médio de 1,7 mm, área superficial específica de 2,1 m²/g e densidade real de 2,71 g/ml. Utilizou-se geometria de cilindro concêntricos e a amostra foi solicitada a uma taxa de cisalhamento de 500 s^{-1} por 1 minuto e deixada por 300 segundos em repouso, a 25 ºC.

Dos gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, observa-se comportamento pseudoplástico para suspensão com aditivos e sem. O aumento da concentração de aditivos diminui a viscosidade medida em 500 s^{-1} e a tensão de escoamento e o aditivo com cadeia lateral é mais efetivo, conforme Figura 6-5.

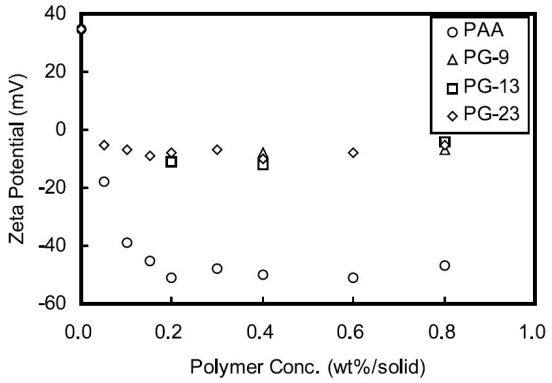
Figura 6-5 – Queda dos valores de viscosidade e tensão de escoamento em suspensões de carbonato de cálcio com aumento da concentração de aditivos (homopolímero PAA e copolímero com diferentes tamanhos cadeia lateral PG).



Fonte: (TOBORI; AMARI, 2003)

Medidas de adsorção dos aditivos revelou que o aditivo com cadeia lateral (PG) é mais efetivo. Dados de potencial zeta revelaram que a superfície de carbonato de cálcio é positivo e torna-se negativa com o aumento da concentração de aditivo e consequente adsorção desse, conforme Figura 6-6:

Figura 6-6 – Variação do potencial zeta para suspensões diluídas de carbonato de cálcio em função do aumento da concentração de aditivo

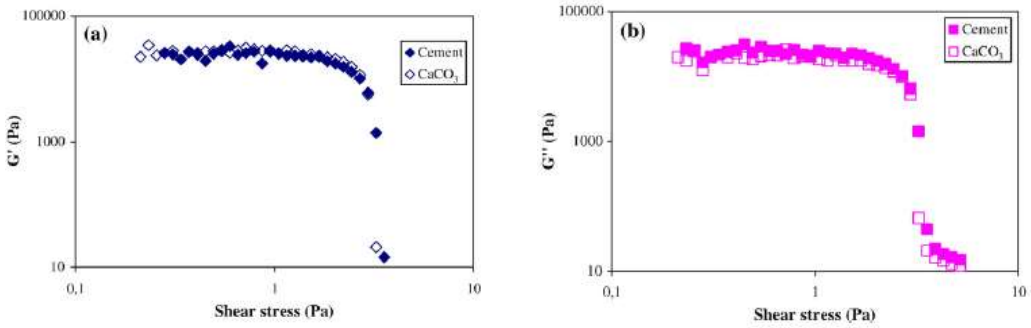


Fonte: (TOBORI; AMARI, 2003)

Verifica-se que o aditivo PAA tem mecanismo de estabilização eletrostática. Como o aditivo PG apresentou menores valores de viscosidade e tensão de escoamento que PAA, pode-se atribuir que sua estabilização é eletroestérica.

Mikanovic e Jolicoeur (2008) investigaram a influencia de aditivos dispersantes no comportamento reológico e na estabilidade de pastas de carbonato de cálcio, razão água/sólido de 0,5, e de cimento, razão água/sólido de 0,55. A calcita estudada apresentou área superfícial especifica de 1,2 m²/g e diâmetro média 10 μm. Os aditivos dispersantes foram um polinaftaleno sulfonado (PNS) e poliacrilato (PC). Como objetivou-se simular sedimentação, optou-se pelo ensaio oscilatório, com frequência de 1 Hz e varredura de tensão de 0,1 a 10 Pa. Utilizou-se um reômetro rotacional tipo cilindros concêntricos com geometria tipo vane. A Figura 6-7 apresenta resultado da pasta de carbonato de cálcio e de cimento:

Figura 6-7 – Reposta de G' e G" das pastas de carbonato de cálcio e cimento estudadas por (MIKANOVIC; JOLICOEUR, 2008)



Fonte: (MIKANOVIC; JOLICOEUR, 2008)

Observou-se que inicalmente em baixas tensões, tanto valor de G'como de G" apresetam-se constantes, indicando a região de viscoelasticidade linear.

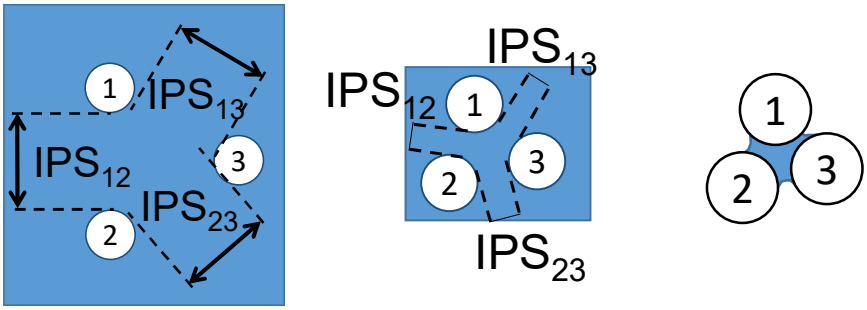
A adsorção de PNS é maior que PC. Pelo ensaio de potencial zeta, observa-se que a superfície do carbonato é positiva e com aumento de aditivo, torna-se muito negativa para PNS e quase não se altera para PC. Suporta-se então que o aditivo PC induz a repulsão devido a forças estéricas e que PNS tem grande repulsão devido a forças eletrostáticas, no entanto não se pode descartar a contribuição estérica, uma vez que ocorre maior queda do valor de tensão de escoamento quando o aditivo PC é utilizado. Observou-se também que a habilidade de dispersão do PC aumenta quando $Ca(OH)_2$ é adicionado ao sistema, aumentando o pH.

Deng et al. (2010) estudaram outro aditivo, o poliacrilato de sódio (PA20) em suspensões de 40% em massa de carbonato de cálcio, densidade real de 2,7 g/cm³. Ensaios de fluxo foram executados em reômetro rotacional tipo cilindros concêntricos. Suspensões com concentração de 0 a 0,7% em massa de PA20 apresentaram comportamento pseudoplástico. Aumentando-se a quantidade de aditivo, as suspensões mostraram-se menos floculadas e com menores valores de tensão de escoamento. Não houve correlação entre os valores de tensão de escoamento e dados de potencial zeta, concluindo-se que a estabilidade da suspensão de $CaCO_3$ não pode ser descrita em termos da teoria de DLVO.

7 Hipótese proposta

Em sistemas cada vez mais concentrados, progressivamente as distâncias entre as partículas (IPS) diminuem. No extremo, pode-se considerar que para algumas partículas, ocorra a formação de meniscos. Tendendo a esse cenário, forças que antes majoritariamente determinavam a estabilidade ou instabilidade da suspensão contra a aglomeração, como forças Brownianas, atração de *van der Waals* e repulsão eletrostática ou estérica, poderão ser intensificadas pelas forças capilares. A Figura 7-1 esquematiza a evolução desse cenário, de um sistema diluído (a) para um sistema muito concentrado (c), evidenciando a diminuição da distância (b) e a possível formação de meniscos no extremo (c).

Figura 7-1 – Esquemático da diminuição da distância de separação dentre três partículas com aumento da concentração e extrema formação de meniscos (c)

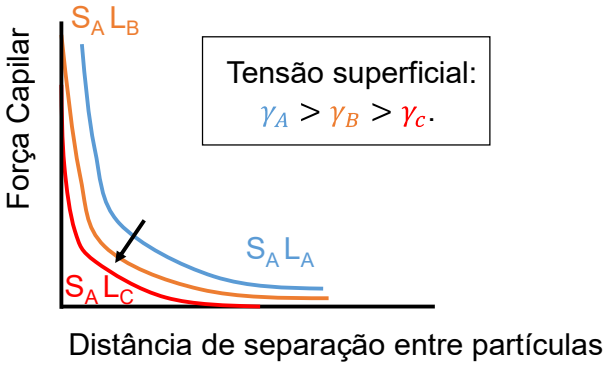


(a) (b) (c)

Fonte: Elaborada pela autora

As forças capilares atrativas são acentuadas com a diminuição da distância (PITOIS; MOUCHERONT; CHATEAU, 2001), favorecendo a aglomeração. Tem-se como hipótese que a modificação da tensão superficial do líquido possa favorecer a molhabilidade da superfície e modificar o ângulo de contato. Com essas modificações, possivelmente haverá minimização da força capilar. A Equação 2.2 representa o cálculo da força capilar para um sistema simples de esferas, no qual depende tanto da tensão do líquido quanto do ângulo. A nova força capilar dependerá então do balanço da alteração da tensão e ângulo. A Figura 7-2 representa a possível alteração na curva de força capilar para um mesmo sólido (S_A) devido a modificação da tensão superficial (γ) dos líquidos A, B e C (L_A, L_B e L_C), sendo $\gamma_A > \gamma_B > \gamma_c$.

Figura 7-2 – Curva hipotética de alteração da força capilar devido a alteração da tensão superficial do líquido para mesmas partículas



Fonte: Elaborada pela autora

A flecha representa a hipótese que a alteração da tensão superficial do líquido possa diminuir as forças capilares e assim influenciar o comportamento reológico de suspensões.

8 Materiais

Foram utilizados carbonatos de cálcio natural micronizado Profine 1 e Procarb 5 da empresa Provale. Conforme fabricante ambos provêm da mesma jazida, apresentam pH entre 9-10, mínimo de 80% de $CaCO_3$ e 18% máximo de $MgCO_3$ para Profine 1 e 17% para Procarb 5. Os pós diferenciam-se pela distribuição granulométrica. Profine 1 é mais fino, apresenta tamanho mediano d_{50}=1,8-2 μm, corte superior máximo d_{97}=7 μm, enquanto Procarb 5 apresenta tamanho mediano d_{50}=5-6,5 μm, corte superior máximo d_{97}=25 μm. O Profine 1 será nomeado deste momento em diante como P1 e o Procarb 5, P5.

Utilizou-se água deionizada como meio fluido predominante das suspensões (densidade 0,997 g/cm^3 e viscosidade 0,89 mPa.s). Utilizou-se também os líquidos Etilenoglicol P.A. (Synth) e n-hexano P.A. (Synth), densidade 0,66 g/cm^3 e viscosidade cinemática 45 cSt conforme fabricante.

Os aditivos dispersantes a base de policarboxilato de éter para materiais cimentícios utilizados foram Melflux 2651F, BASF, conforme fabricante apresenta pH 6,5-5,8, teor recomendado de 0,05 a 1% em relação a massa de ligante, com ação eletroestérica e ADVA 527, GCP Applied Technologies, solução que contém o policarboxilato (50% em volume) juntamente com antiespumante e corante, segundo fabricante.

9 Métodos

9.1 Caracterização de partículas

Os materiais particulados foram caracterizados conforme:

Determinação da distribuição granulométrica por difração de raios laser (Helos/Sucell - Sympatec GmbH – detecção de 0,1 a 350 μm). A quantidade de material utilizado foi escolhida para atingir índice de obscuração próximo de 10%. Antes de ser adicionada ao equipamento, a massa necessária de cada amostra foi dispersa em 50 ml de água deionizada por 1 minuto na rotação 1000 rpm (misturador IKA RW20). Em seguida, a amostra foi totalmente vertida no equipamento e novamente homogeneizada por agitador (80% da capacidade), ultrassom por 2 minutos e desareação. Foram feitas 3 medidas de 10 segundos cada.

A densidade real foi determinada por picnometria de gás hélio utilizando equipamento MultiPycnometer (Quantachrome Instruments). Para cálculo dessa, exclui-se do volume os poros abertos (WEBB, 2001). Foram feitas 5 medições de 3 amostras diferentes de material seco. O material com massa conhecida tem seu volume verdadeiro determinado pela variação de pressão de gás em uma câmara de referência e com volume conhecido e o recipiente com a amostra, cujo volume total é conhecido.

A área superficial específica foi feita em equipamento Belsorp-max da marca McrotacBEL que utiliza o modelo de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A área superficial específica é determinada a partir da adsorção física de camadas de moléculas de gás hélio sobre a superfície do sólido. Para garantir que a superfície esteja limpa e sem água, a amostra é tratada antes da medida a temperatura de 105ºC e a vácuo por 8 horas.

Os materiais foram analisados quanto ao fator de forma (Equação 9.1). O fator de forma é calculado a partir da relação entre área superficial específica medida, neste caso pelo método de BET, e a área superficial teórica considerando partículas esféricas. O fator de forma é um indicativo de quão próxima a uma esfera são as partículas (DAMINELI, 2013; HUNGER; BROUWERS, 2009).

$$Fator\ de\ forma = \frac{ASE\ medida\ por\ BET}{ASE\ teórica} \qquad 9.1$$

A área superficial teórica é, por sua vez, calculada como a relação entre a área superficial volumétrica (VSA) e a densidade real (ρ), conforme Equação 9.2a seguir:

$$ASE\ teórica = \frac{VSA}{\rho} \qquad 9.2$$

A área superficial volumétrica é calculada partir da distribuição granulométrica ($\%_{distrib.gran.}$) e considerando que as partículas são esféricas. Tem-se então a Equação 9.3:

$$\begin{aligned} VSA &= \sum\left(\frac{Área_{partícula\ esférica} * \ \%_{distrib.\ gran.}}{Volume_{partícula\ esférica}}\right) \\ &= \sum\left(\frac{\pi * Diâmetro^2 * \ \%_{distrib.\ gran.}}{\pi * Diâmetro^3/6}\right) \\ &= \sum\left(\frac{6 * \ \%_{distrib.gran.}}{Diâmetro}\right) \end{aligned} \qquad 9.3$$

Os materiais particulados foram analisados por análise térmica de termogravimetria dinâmica, que consiste em acompanhar a perda de massa em função do aumento da temperatura. O ensaio foi feito em microbalança selada à vácuo TG 209 F1 Libra da Netzsch entre as temperaturas de 28ºC à 1000ºC, aquecimento de 10ºC por minuto, em atmosfera de nitrogênio com purga a 20mL/minuto.

Características da microestrutura das partículas, como forma, tamanho e textura da superfície, foi analisada por microscópio eletrônico de varredura (MEV), da FEI, modelo Quanta 600 FEG, resolução 1024x884. O método consiste na irradiação de um feixe de elétrons primários na superfície da amostra e, como resultados da interação desse feixe, tem-se a emissão de uma série de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característico, elétrons de Auger e fótons. No caso do estudo, foram analisados os elétrons secundários, no qual fornecem imagem de topografia da superfície da amostra à medida que o feixe de elétrons varre a mesma. As amostras foram preparadas por dispersão em ar e cobertas por filme de platina (Coater MED-020 Bal-tec).

Para avaliação da composição mineralógica e cristalográfica dos carbonatos de cálcio, foram realizados ensaios de difração de raios-X no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT-USP). Raios X são incididos sobre o material em pó e são detectados os ângulos refratados. A intensidade das ondas refratadas depende da estrutura cristalina. Comparou-se o espectro ensaiado com difratogramas do banco de dados do ICDD- International Centre for Difraction Data e PAN-ICSD- PANal O difratômetro utilizado foi o RX marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator.

No mesmo laboratório, foram feitos ensaios de fluorescência de raios X para determinar a composição química dos carbonatos de cálcio. As amostras foram dissolvidas no ácido bórico. Utilizou-se calibração CAC-1 (correspondente a calcários de referência e certificados). O ensaio consiste na detecção da intensidade dos raios-X característicos emitidos pela amostra quando excitadas por ondas de raios X. A perda ao fogo foi efetuada a 1020ºC por 2 horas.

Realizou-se ensaios de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), possível de identificar grupos funcionais a partir da incidência direta do feixe por uma fonte de infravermelho no qual a radiação transmitida é analisada. Utilizou-se espectrômetro Thermo Scientific – Nicolet 6700.

9.2 Propriedades de superfície

9.2.1 Mobilidade eletroforética

A mobilidade das partículas foi medida utilizando equipamento ESA 9800 (Matec Applied Sciences) com banho termostatizado modelo TE-184 (Tecnal), para amenizar oscilações térmicas. O comportamento das cargas superficiais das suspensões foi avaliado em função do tempo, do pH e do acréscimo de aditivo. A técnica utilizada foi dinâmica, no qual a mobilidade eletroforética (μ_d) foi calculada a partir da leitura de ondas acústicas chamadas de ESA, dada pela Equação 9.4.

$$\mu_d = \frac{ESA}{\phi\ \Delta\rho\ c} \qquad 9.4$$

Em que ϕ é a fração volumétrica de sólidos, $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade real do sólido e líquido, c é a velocidade do som. Essa mobilidade corresponde à

mobilidade em um plano de cisalhamento entre a camada de Stern e camada difusa, correspondente aos íons que se mantém ao redor da partícula quando em movimento. O potencial nesse plano é conhecido como potencial zeta (ζ), conforme Equação 9.5, que pode ser calculado pelo equilíbrio da força elétrica e de arraste, uma vez que a aceleração é nula.

$$\zeta = \frac{\mu_d\, \eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0}\, G(\alpha)^{-1} \qquad 9.5$$

No qual η é a viscosidade do líquido, ε_r e ε_0 são respectivamente a permissividade dielétrica do solvente e do vácuo, G(α) é o fator inercial das partículas, dado pelas Equações 9.6, 9.7, 9.8 e 9.9 (CERQUEIRA, 2012; LYRA, 2010).

$$G(\alpha)^{-1} = \sqrt{\left[1 + \frac{2\,A^3 B}{D}\right]^2 + \left[\frac{2\,A^2\,B\,(1+A)}{D}\right]^2} \qquad 9.6$$

$$A = \sqrt{\frac{2\,\pi\,f\,a^2\,\rho}{\eta}} \qquad 9.7$$

$$B = \left(3 + 2\frac{\Delta\rho}{\rho}\right) \qquad 9.8$$

$$D = 9\,(2\,A^2 + 2A + 1) \qquad 9.9$$

No qual, f é a frequência de alternância do campo elétrico, a é o raio das partículas, ρ é a densidade real do sólido. Essa correção é importante para partículas maiores que 60 μm. Pelas equações, a mobilidade independe do tamanho das partículas, porém o potencial zeta é dependente. Por se tratar de suspensões com partículas com dimensões superiores a 1 μm, embora menores que 100 μm, e não apresentarem um único tamanho de partícula, mas uma distribuição, a análise eletrocinéticas das partículas foram feitas sobre valores de mobilidade eletroforética.

Para realização das análises eletrocinéticas foram preparadas suspensões com volume total de 230 ml e 5% em volume de sólido, com temperatura inicial próxima de 25°C. O pó era adicionado ao frasco de medida já contendo água (218,5 ml) e dispersado manualmente com espátula por 30 segundos. Em seguida o frasco era encaixado no equipamento e permanecia mais 3 minutos em dispersão mecânica na velocidade 10 da graduação disponível. Após o fim desse período e durante as medidas, a velocidade permaneceu em 3. Foi feita varredura de frequência para cada amostra, para garantir sinais melhores. As análises de tempo duraram de 20 minutos

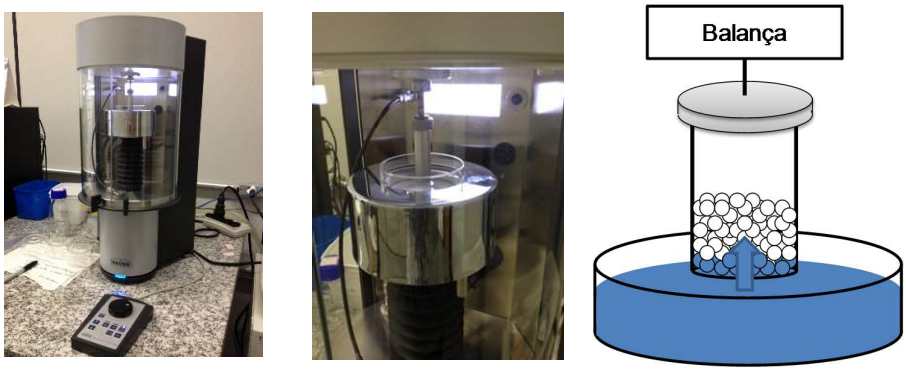
para as amostras analisadas recém imersas, com 24 e 48 horas de imersão em água deionizada. Outra análise no tempo consistiu no acompanhamento da mobilidade por 24 horas intermitentes. O pH foi analisado apenas na região básica, utilizando solução de 2 M de KOH, 0,5 M de NaOH e 0,5 M $Ca(OH)_2$. A solução dos aditivos foi dispersada manualmente em água deionizada pouco antes das medidas. A análise foi feita adicionado 0,2 ou 0,25 ml dessa solução a cada passo, com 20 segundos de equilíbrio para as medidas, até atingir teor próximo de 0,8% (massa de aditivo em relação à massa de carbonato de cálcio).

9.2.2 Molhabilidade e ângulo de contato

Com intuito de caracterizar a molhablidade e dispersibilidade do pó, realizou-se medidas de ângulo de contato através da ascensão capilar, segundo método modificado de Washburn, detalhado no item 3.2-Molhabilidade e ângulo de contato, segundo Equação 3.4.

Pelo caráter exploratório do presente estudo, esse método dinâmico foi realizado em dois momentos. No primeiro, utilizou-se equipamento tensiômetro K100 da Kruss localizado no Laboratório de Macromoléculas em interfaces e superfícies, adquirido pelo projeto FAPESP 2010/51219-4. A Figura 9-1(a) apresenta o equipamento K100, (b) um detalhe do suporte da amostra e (c) um esquemático do procedimento, o frasco do líquido eleva-se automaticamente até que sua superfície encoste no fundo do tubo com amostra, em seguida ocorre a ascensão desse devido às forças capilares. O ganho de massa do tubo é medido por uma balança no topo do equipamento.

Figura 9-1- (a) Tensiômetro K100, (b) detalhe do cilindro da amostra e (c) esquemático da ascensão do líquido.



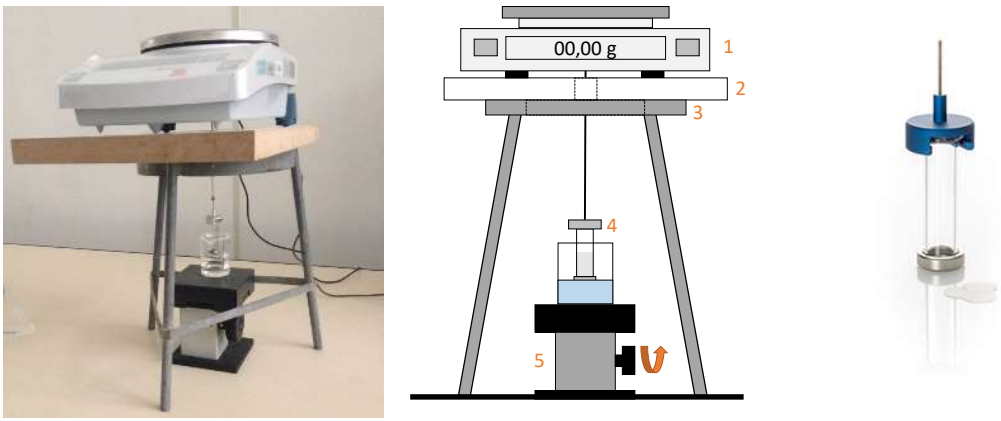
(a) (b) (c)

Fonte: fotos e ilustração elaboradas pela autora

A amostra foi inserida dentro de um cilindro de aço inoxidável de altura 4 cm e diâmetro interno de 1,2 cm. A quantidade de amostra foi tal que preencheu 1,5 cm da altura, cerca de 1,7 cm^3, para os dois carbonatos de cálcio. Não houve qualquer tipo de estratégia para o adensamento das partículas. Como o fundo do cilindro apresentava diversos furos, utilizou-se papel filtro para garantir sustentação da amostra.

Em um segundo momento, adaptou-se o equipamento tensiômetro, desenvolvendo um aparato de baixo-custo, apresentado na Figura 9-2 (a). A Figura 9-2 (b) apresenta um esquemático simplificado da configuração elaborada, sendo (1) balança de precisão (Ohaus, modelo Adventurer ARA520 e resolução de 10 mg), (2) suporte de madeira com furo no centro, (3) tripé metálico de laboratório, (4) tubo de vidro que contém a amostra e (5) béquer com o líquido sobre a mesa de elevação manual. Destaca-se a resolução da balança é 10 vezes inferior em relação aos equipamentos comerciais de 0,1 a 0,01 mg ou configurações de outros autores ente 0,1 e 1 mg (ALGHUNAIM; ZHANG NEWBY, 2016; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013).

Figura 9-2 – Aparato desenvolvido para medidas de ângulo de contato de pó pelo método de Washburn (a) foto e (b) ilustração simplificada. Tubo de vidro e anel de fixação (c).



(a) (b) (c)

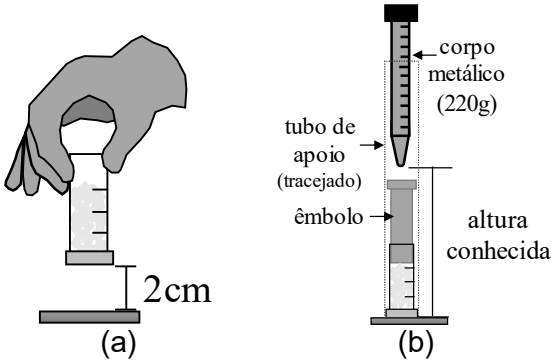
Fonte: (a) elaborada pela autora, (b) e (c) (VALENCIA; PILEGGI, 2017)

Essa adaptação surgiu da necessidade de controlar o adensamento do pó no tubo e obter melhor reprodutibilidade. Adquiriu-se tubo cilíndrico de vidro da Kruss, com altura de 50 mm e diâmetro interno 1 mm, anel de fixação de aço inoxidável para suporte do papel filtro no fundo do tubo, conforme Figura 9-2 (c). Após a preparação,

o tubo de vidro contendo 1,5 g da amostra é preso por uma linha sob a balança e então é zerada. O procedimento manteve-se o mesmo: o frasco contendo o líquido sob a mesa é gentilmente elevado até que a superfície do líquido apenas encoste na extremidade do tubo, cuidando para não imergir o tubo. As medidas de ganho de massa em função do tempo são coletadas a cada 30 segundos para um Excel via software de coleta de dados (WinWedge da TALtech) através da saída RS232 da balança. A mesa é vagorosamente abaixada pelo menos 50 segundos após a massa permanecer praticamente constante (Figura 3-2 Etapa III). Essa configuração diferencia-se de outros autores (ALGHUNAIM; ZHANG NEWBY, 2016; JAINE; MUCALO, 2015; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013) pela localização da balança que está sob o béquer do solvente, resultando em medidas negativas de massa.

Para garantir o adensamento e reprodutibilidade, testou-se 6 combinações de 4 procedimentos de preparo: (A) preenchimento do tubo total ou em duas frações; (B) impacto do tubo sobre a mesa após queda livre a 2 cm de altura; (C) golpes em êmbolo a uma altura conhecida e (D) vácuo por 2 minutos. A qualidade do aparato proposto com o método e o uso da balança menos precisa e não dedicada foram verificadas anteriormente (VALENCIA; PILEGGI, 2017). Os dados coletados com a configuração desenvolvida apresentaram-se condizentes com a teoria (Figura 3-2) e foi escolhida mesma combinação para o presente trabalho. Nessa combinação o tubo é preenchido em duas frações iguais de massa (0,75 g) combinado, após cada metade, com 10 impactos sobre mesa após abandono do tubo a uma altura de 2 cm em queda livre, conforme Figura 9-3 (a). Em seguida, com auxílio de um êmbolo de plástico e um corpo metálico de 220 g, a amostra é golpeada 10 vezes verticalmente a altura de 9,5 cm utilizando um tubo externo para alinhamento (Figura 9-3-C).

Figura 9-3 - Formas de preparo: (A) impacto do tubo sobre a mesa após abandono a altura de 2 cm e (B) golpes com corpo metálico de 220 g sobre amostra a altura conhecida, uso de êmbolo plástico e tubo de apoio para alinhamento



Fonte: Valencia e Pileggi (2017)

Antes das medidas, o pó permaneceu a 50ºC por pelo menos 12 horas. Em ambos os equipamentos, utilizou-se n-hexano como líquido de molhagem completa (ângulo de contato 0º). Os líquidos com aditivos foram preparados por mistura manual pouco antes de serem utilizados.

As medidas pelo método de Washburn foram feitas em triplicata para cada sistema pó/líquido/equipamento. A tensão superficial dos líquidos foi medida pelo método da gota pendente utilizando-se goniômetro DSA25E da Kruss e software DSA1. Esse método consiste em determinar o perfil de uma gota formada na extremidade de uma agulha de diâmetro 1,75 mm. As medidas foram feitas em um intervalo de no máximo 1 minuto. O software de análise, a partir da imagem, obtém os parâmetros necessários para cálculo da tensão superficial do líquido, considerando equilíbrio entre as forças de superfícies e a força da gravidade.

9.3 Propriedades reológicas

As propriedades reológicas foram investigadas utilizando duas geometrias (placas paralelas e método de Vane) e 5 métodos de ensaios reológicos em reômetro rotacional (ensaio de rampa de taxa de cisalhamento, ensaio de taxa de cisalhamento constante, rampa de tensão de cisalhamento, fluência e recuperação e oscilatórios de frequência, deformação e tensão). O objetivo dessa etapa é explorar a adequação da geometria/método, muitos não comumente utilizados no presente laboratório, para medidas de viscoelasticidade de suspensões concentradas, principalmente medidas de tensão de escoamento. Visou-se selecionar o conjunto geometria/método para

realizar ensaios com os aditivos e, em seguida, relacionar esses valores com medidas de mobilidade e molhabilidade dos pós.

Houve a necessidade de troca do reômetro rotacional durante a pesquisa, por falha no primeiro equipamento. O primeiro reômetro utilizado foi o AR550 da TA Instruments, para exploração dos métodos e geometrias. O segundo reômetro utilizado foi o HAAKE MARS 60, ThermoFisher Scientific, no qual, já selecionado o método, realizou-se as medidas reológicas com diferentes concentrações de aditivos e concentrações volumétricas dos dois pós.

Para os ensaios com reômetro AR550 da TA Instruments (Figura 9-4 a), utilizou-se a geometria de placas paralelas, diâmetro de 40 mm e uso de lixa para garantir que a suspensão esteja na mesma velocidade das placas, conforme Figura 9-4 b. Para os ensaios com a geometria de cilindros concêntricos foi utilizado rotor tipo Vane, feita pelo fabricante, diâmetro 28 mm e altura 42 mm, e coqueteleira comum adaptada para ser o copo com diâmetro 74 mm e altura total de 110 mm, conforme Figura 9-4 c.

Figura 9-4 - (a) Reômetro AR550; (b) geometria placas paralelas com lixa e (c) rotor tipo Vane, coqueteleira e suporte de plástico para fixação.

a b c

Fonte: (a) imagem disponível no site da TA Instruments, (b-c) elaboradas pela autora.

Para fixação do copo cilíndrico, uma base foi impressa em polímero tipo poliácido láctico (PLA) utilizando impressora 3D MakerBot Replicator 2, conforme Figura 9-4 C.

O segundo reômetro rotacional utilizado foi o HAAKE MARS 60, ThermoFisher Scientific, conforme Figura 9-5 a. Utilizou-se mesma coqueteleira adaptada de aço inoxidável e de fundo reto para copo cilíndrico, diâmetro de 74 mm e altura de 110 mm

(Figura 9-5 b) e utilizou-se rotor tipo Vane, feita pelo fabricante, modelo FL22 4B/SS 222-2070, diâmetro de 22 mm, altura de 16 mm e com 4 haletas idênticas (Figura 9-5 c). Para garantir alinhamento do copo cilíndrico, uma base foi impressa em polímero tipo poliácido láctico (PLA) utilizando impressora 3D MakerBot Replicator 2, conforme Figura 9-5 d.

Figura 9-5 – (a) Reômetro HAAKE MARS 60; (b) coqueteleira adaptada; (c) rotor tipo Vane e (d) suporte de plástico para alinhamento do copo

a b c d

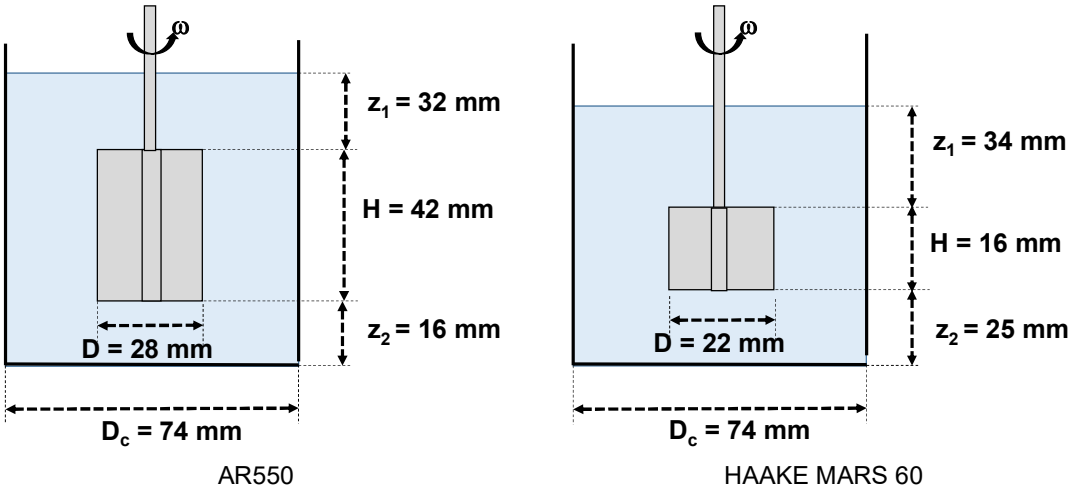
Fonte: (a) imagem disponível no site da ThermoFisher Scientific, (b-d) elaboradas pela autora.

As suspensões de carbonato de cálcio foram preparadas por dispersão mecânica. Na rotação de 1.500 rpm por 15 minutos houve a primeira mistura da suspensão, no qual o pó e o líquido eram acrescentados em 3 etapas (divisão visual do volume) diretamente no copo. Em seguida, a suspensão foi dispersa durante 5 minutos na rotação de 10.000 rpm. Para medidas em placas paralelas, o volume maior que o necessário foi colocado na placa inferior, a placa superior foi abaixada e o excesso de material foi retirado com auxílio da espátula. As medidas pelo método de Vane foram feitas no mesmo copo em que foram misturadas.

Utilizou-se 450 gramas de pó seco para cada suspensão, a fim de garantir um volume final que respeite as dimensões mínimas pelo método de Vane, conforme item 5.3. No caso do reômetro AR550, o volume total foi tal que resultou numa altura final de 90 mm no copo de altura 110 mm. Manteve-se fixa a distância do fundo ao rotor fixa de 16 mm (z_2), resultando no valor de z1=32 mm, as relações de dimensão são H/D=1,5; Dc/D=2,4; Z_1/D=1,1 e Z_2/D=0,6. Já no caso do reômetro HAAKE MARS 60, o volume total foi tal que resultou numa altura final de 75 mm no copo de altura 110 mm. Manteve-se fixa a distância do fundo ao rotor fixa de 25 mm (z_2), resultando no valor

de z1=34 mm. As relações das dimensões são H/D=0,7; Dc/D=3,4; Z_1/D=1,5 e Z_2/D=1,2. As dimensões do rotor e copo nos dois casos respeitam valores de literatura H/D<3,5; Dc/D>2,0; Z_1/D>1,0 e Z_2/D>0,5.(DZUY; BOGER, 1985). A Figura 9-6 apresenta o esquemático do aparato utilizada e dimensões para cada reômetro.

Figura 9-6 – Esquemático do aparato utilizado para medidas pelo método de Vane no reômetro AR550 e HAAKE MARS 60, dimensões em destaque.



Fonte: elaborada pela autora.

Através dos ensaios reológicos, é possível verificar e quantificar características viscoelásticas das suspensões, como os parâmetros reológicos de tensão de escoamento e viscosidade. Para medidas desses parâmetros foram feitos ensaios rotacionais de fluxo, oscilatórios, fluência e recuperação. Os ensaios de fluxo realizados foram divididos em ensaio de rampa de taxa de cisalhamento, ensaio de taxa de cisalhamento constante e rampa de tensão de cisalhamento.

O ensaio de fluxo de rampa de cisalhamento consistiu em aplicar taxa de cisalhamento crescente de 0 a 60 s^{-1}, seguido de uma rampa decrescente, retornando ao zero. Cada etapa foi completada em 1 minuto.

No ensaio de taxa de cisalhamento constante (*stress growth*), aplicou-se aumento crescente de deformação a uma taxa de cisalhamento constante variando de 0,005 a 10 s^{-1}. Valores de tensão de cisalhamento foram monitorados.

No ensaio de rampa de tensão de cisalhamento (*stress ramp*) aplicou-se o aumento da tensão de cisalhamento, partindo do zero ou não, a uma taxa constante, também variada durante a exploração.

O ensaio de fluência e recuperação (*creep recovery*) consistiu em aplicar certa tensão de cisalhamento por certo intervalo seguida de retirada total dessa tensão, analisando-se sua recuperação. As tensões aplicadas variaram de 50 a 550 Pa. Em ambas etapas, a deformação do material foi acompanhada. Foram feitos múltiplos ensaios, atentando-se a necessidade de garantir que o material relaxe e não acumule tensão entre as aplicações de tensão. O tempo de recuperação foi de 6 minutos.

Quanto aos ensaios rotacionais oscilatórios, realizaram-se varredura de frequência (*frequency sweep*) em baixas deformações (0,01%); varredura de deformação (*strain sweep*) para determinação da deformação crítica a certa frequência (0,1 e 1 Hz); e varredura de tensão oscilatória (*oscillation stress sweep*) a frequência 1 Hz.

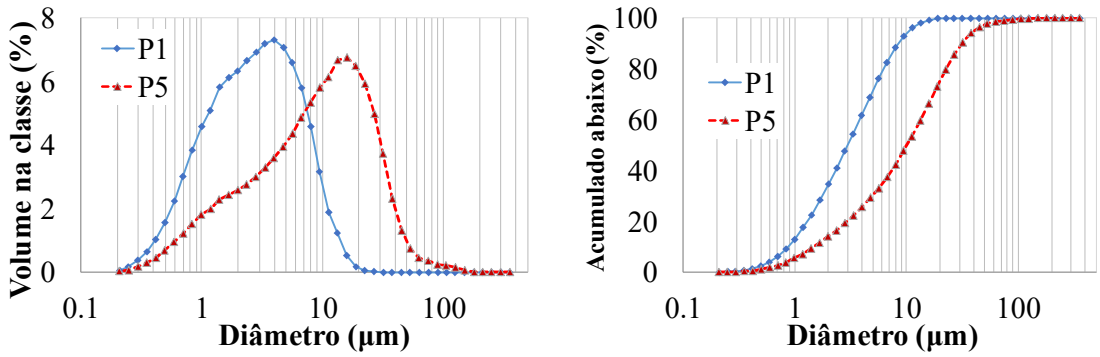
10 Resultados e Discussões

O item “Resultados e Discussões” foi dividido em cinco seções. Na primeira, são apresentados os resultados de caracterização dos pós. A segunda seção contempla os ensaios relacionados as propriedades da superfície: mobilidade eletroforética e ângulo de contato. A terceira seção diz respeito a ensaios reológicos e é subdividida em duas etapas. Na primeira etapa são apresentados os resultados exploratórios de cinco métodos reológicos e duas geometrias a fim de escolher um conjunto método-geometria com resultados satisfatórios de medição de tensão de escoamento. Na segunda etapa, foi feita análise reológica com diferentes concentrações dos três aditivos, ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol. Na quarta seção foi feita a correlação entre os resultados de mobilidade eletroforética, ângulo de contato e ensaios reológicos. A hipótese é investiga na quinta seção.

10.1 Caracterização de partículas

A Figura 10-1 apresenta as distribuições discreta e acumulada de tamanho dos carbonatos de cálcio provenientes dos sacos, sem nenhum tipo de peneiramento.

Figura 10-1 - Curvas granulométricas dos carbonatos de cálcio, discreta e acumulada



Fonte: elaborada pela autora

O P5, carbonato mais grosso, possui sua distribuição de partículas semelhantes a cimentos comuns, já o P1 é mais fino, desempenhando o papel de fíler, ou seja, beneficiando o empacotamento.

A Tabela 10-1 apresenta as propriedades físicas de cada carbonato de cálcio e o fator de forma calculado para cada material.

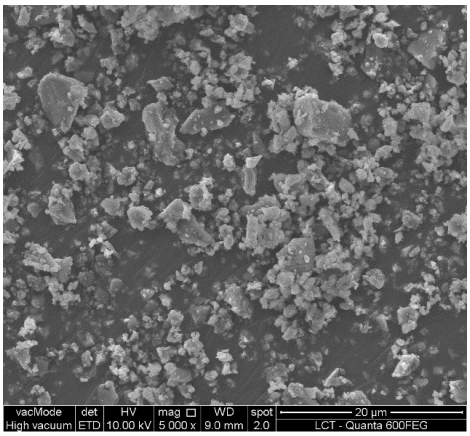
Tabela 10-1– Propriedades físicas dos carbonatos de cálcio: densidade real, densidade aparente, área superficial específica; e fator de forma (quão mais próximo de 1, mais esféricas são as partículas).

Material	Densidade real (g/cm³)	Área Superficial Específica (m²/g)	Fator de Forma
P1	2,74±0,01	3,8	3,1
P5	2,74±0,01	1,2	2,1

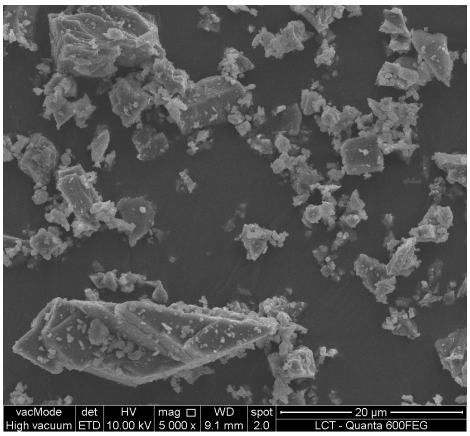
As densidades reais são iguais por se tratar de materiais provenientes da mesma jazida. Observa-se baixo desvio padrão. O P1 apresenta área superficial específica três vezes maior, uma vez que suas partículas são muito menores. Quão mais próximo de 1 é o fator de forma, mais esférica devem ser as partículas. Dessa forma, P5 pode ser considerado mais esférico. As formas desses pós foram investigadas pelas imagens de MEV, como mostrado na Figura 10-2 do Profine 1 e do Procarb 5:

Figura 10-2 - Microscopias feitas em microscópio eletrônico de varredura, imagens geradas por elétrons secundários e amostras preparadas por dispersão em ar. Magnificação (MAG) e distância de trabalho (WD) estão indicadas para cada imagem

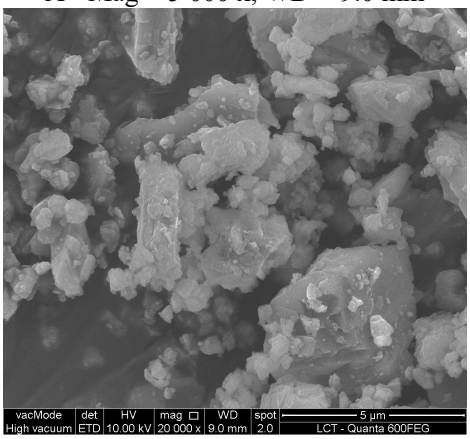
Profine 1 | Procarb 5



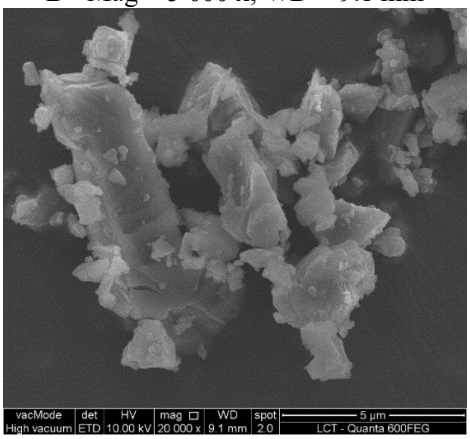
A - Mag = 5 000 x; WD = 9.0 mm



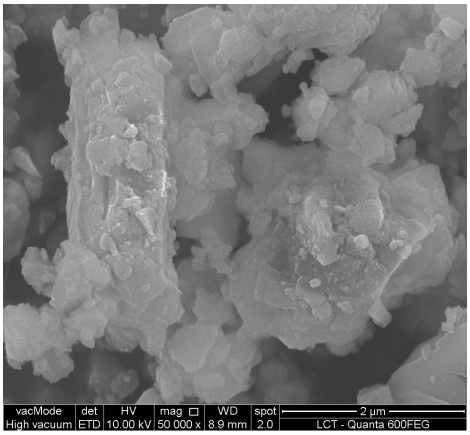
B - Mag = 5 000 x; WD = 9.1 mm



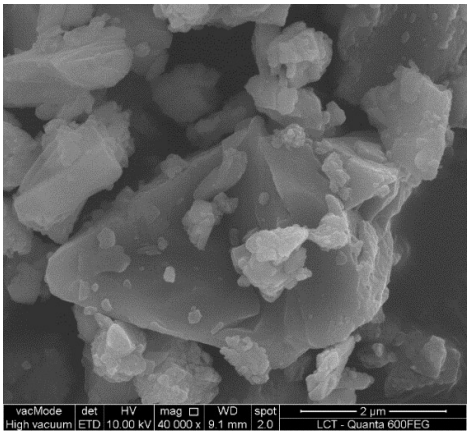
C - Mag = 20 000 x; WD = 9.0 mm



D - Mag = 20 000 x; WD = 9.1 mm



E - Mag = 50 000 x; WD = 8,9 mm



F - Mag = 40 000 x; WD = 9,1 mm

Fonte: elaborado pela autora.

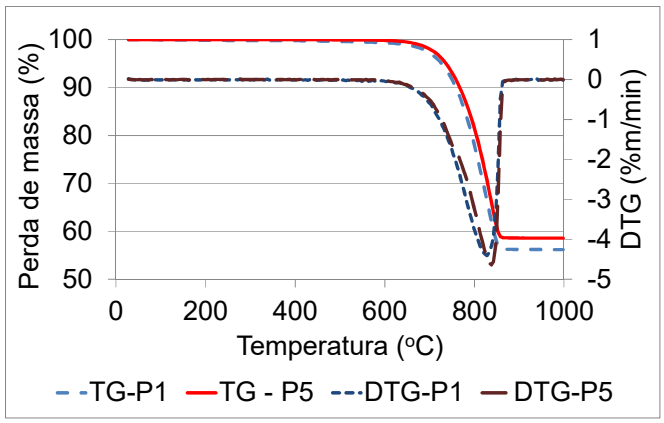
Percebe-se que os grãos de P1 são muito mais finos que os de P5. O calcário P1 parece estar mais aglomerado que o P5, possivelmente devido a sua finura. Ambos calcários apresentam grande diversidade de tamanho de partículas. Analisando as imagens (A) e (B), aparentemente o P1 é menos anguloso que P5, diferente do que foi projetado pelo fator de forma. No entanto, analisando imagens de maiores magnitudes (E) e (F), percebe-se que os grãos de P1 apresentam várias camadas, há grãos menores angulosos sobre os maiores, semelhante às calcitas 2 e 3 estudadas por DAMINELI et al. (2016).

Para análise da termogravimetria deve-se considerar a descarbonatação do carbonato de cálcio, que ocorre a 825 a 899 ºC, conforme a reação 10.1.

$$CaCO_{3\,(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad 10.1$$

Considerando as massas molares dos compostos $CaCO_3$, CaO e CO_2, respectivamente, 100,1; 56,1 e 44 g/mol, a descarbonatação de 1 mol de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), 44 g ou aproximadamente 44% de massa seria perdida. A Figura 10-3 apresenta as curvas de perda de massa e da primeira derivada em relação ao tempo (DTG).

Figura 10-3 - Curva de perda de massa (TG) e sua primeira derivada (DTG) para os dois carbonatos de cálcio: Profine 1 (P1) e Procarb 5 (P5)



Fonte: elaborado pela autora

Os calcários apresentaram perda de massa em apenas um momento, confirmado pela DTG, por volta de 830 ºC, logo, correspondente a descarbonatação do carbonato de cálcio. O P1 apresentou perda de massa de 43,8% e massa residual de 56,2%. Já o P5 obteve perda de massa de 41,4% e massa residual de 58,6%. Pode-se considerar ambos P1 e P5 majoritariamente carbonato de cálcio e P1 mais puro.

Na Tabela 10-2 é apresentada a análise quantitativa dos compostos químicos realizada pela técnica de FRX.

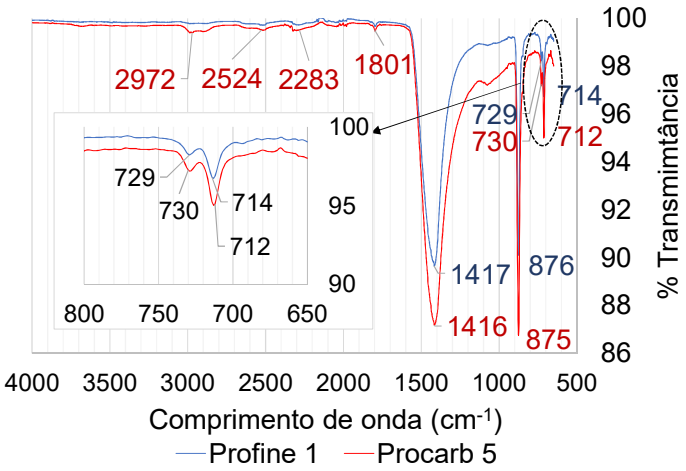
Tabela 10-2 – Teores dos compostos químicos proveniente da análise de FRX

Compostos químicos	P1	P5
CaO (%)	48,2	48,4
MgO (%)	7,19	5,89
SiO_2 (%)	1,86	4,52
Al_2O_3 (%)	<0,10	0,11
Fe_2O_3 (%)	<0,10	<0,10
Na_2O (%)	<0,10	<0,10
K_2O (%)	<0,10	<0,10
P_2O_5 (%)	<0,10	<0,10
TiO_2 (%)	<0,10	<0,10
SrO (%)	<0,10	<0,10
MnO (%)	<0,10	<0,10
S (%)	<0,10	<0,10
Perda ao Fogo (%)	42,7	40,7

Grande parte dos calcários é formado por CaO e MgO indicando que o mineral pode ter calcita, magnesita e dolomita, embora a termogravimétrica apresentou apenas um pico. Percebe-se também que os minerais podem ter alguma contaminação por sílica. Devido ao baixo teor de compostos químicos diferentes de CaO e perda de fogo alto, considerando liberação de CO_2, pode-se afirmar que os calcários são majoritariamente carbonatos de cálcio.

A Figura 10-4 apresenta o resultado do ensaio de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), valores de transmitância pelo comprimento de onda, para os dois carbonatos de cálcio.

Figura 10-4 - Espectro resposta do ensaio de FTIR, transmitância (%) pelo comprimento de onda (nm), para os dois carbonatos de cálcio: Profine 1 (P1) e Procarb 5 (P5).

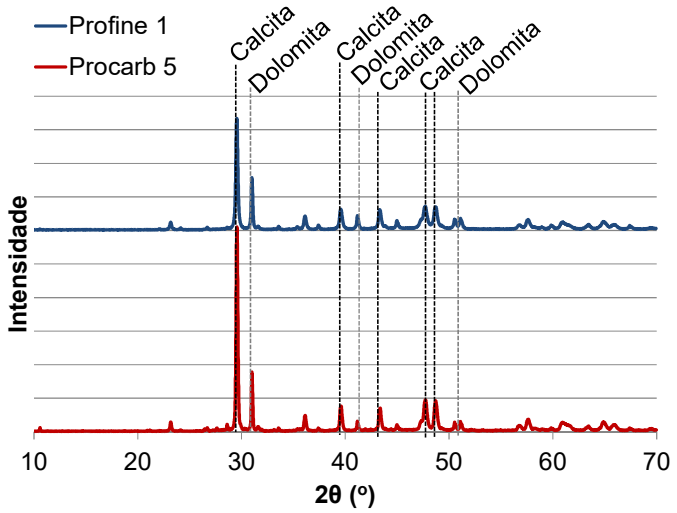


Fonte: elaborado pela autora.

Observa-se que os espectros são semelhantes para os dois pós, Profine 1 e Procarb 5, com bandas de absorção menores, embora na mesma faixa de comprimento de onda, para o Profine 1. Bruckman e Wriessnig (2013) indicam seis regiões de bandas para calcitas e dolomitas: 2686 a 2460 cm^{-1} (Banda I), 1850 a 1784 cm^{-1} (Banda II), 1567 a 1295 cm^{-1} (Banda III), 889 a 867 cm^{-1} (Banda IV), 734 a 719 cm^{-1} (Banda V) e 719 a 708 cm^{-1} (Banda VI). As Bandas I a IV representam tanto calcita quanto dolomita, a Banda V é indicativo de dolomita enquanto a VI é de calcita. É visto para os dois carbonatos de cálcio do presente estudo todos as seis bandas. A Banda V, referente a dolomita, é menor que a Banda VI, referente a calcita.

A Figura 10-5 apresenta o resultado do ensaio de difração de raios-X (DRX) para os dois carbonatos de cálcio, Profine 1 e Procarb 5.

Figura 10-5 - Curva resposta do ensaio de DRX, intensidade vs. 2θ (º), para os dois carbonatos de cálcio: Profine 1 (P1) e Procarb 5 (P5).



Fonte: elaborado pela autora.

Observa-se reposta semelhante para os dois pós. Qualitativamente, é possível identificar picos referentes a calcitas e dolomitas, sendo que o pico mais evidente é o da calcita (29º).

Pelos ensaios de caracterização física e mineralógica, os dois pós Profine 1 e Procarb 5 são muito semelhantes, confirmando a informação dado pelo fabricante que provém da mesma jazida. A maior diferença é em relação ao tamanho de partícula, Profine 1 é mais fino que o Procarb 5. Embora o ensaio de termogravimetria apenas apontou a descarbonatação do carbonato de cálcio, FRX, DRX e FTIR apontaram presença de dolomita, sendo muito comum rochas dolomíticas e calcíticas estarem próximas. Ainda assim, os materiais podem ser considerados majoritariamente carbonatos de cálcio.

10.2 Propriedades de superfície

As propriedades da superfície dos carbonatos de cálcio foram divididas em dois momentos. Inicialmente são analisados ensaios de mobilidade eletroforética em função do tempo, titulação básica e acréscimo de aditivo. No segundo momento, os

ensaios pelo método modificado de Washburn são analisados, para estimativa do ângulo de contato da água e de soluções com aditivos. Esse momento é subdividido em duas partes, ensaios realizados no equipamento comercial K100 sem qualquer tipo de adensamento das amostras. Em seguida, ensaios realizados em aparato simplificado baseado no método de Washburn, no qual a amostra foi preparada de forma sistemática e reprodutível.

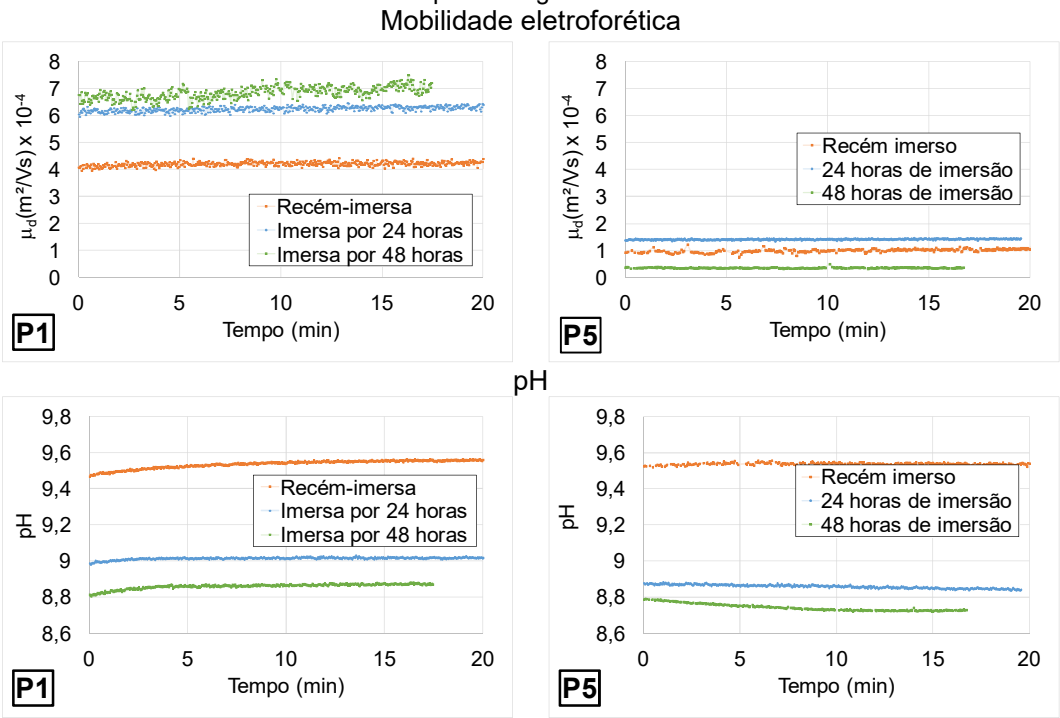
10.2.1 Mobilidade eletroforética

O comportamento das cargas superficiais das suspensões foi avaliado em função do tempo, do pH (titulação básica) e do acréscimo de aditivo.

10.2.1.1 **Análise em função do tempo**

As análises de tempo foram feitas para averiguar em qual tempo a suspensão dos carbonatos apresenta equilíbrio de cargas na superfície quanto à dissolução dos íons. Analisou-se a carga e mobilidade eletroforética de suspensões recém-imersas, com 24 ou 48 horas de imersão em água deionizada. A temperatura da suspensão foi mantida por volta dos 25ºC, variação maior de 2,2ºC. As suspensões permaneceram em sistema aberto. A Figura 10-6 apresenta a variação da mobilidade e pH de suspensões de P1 e P5 com 5% de concentração volumétrica em 20 minutos.

Figura 10-6 – Variação da mobilidade eletroforética e pH dos carbonatos imersos por diferentes tempos em água deionizada.



Fonte: elaborado pela autora.

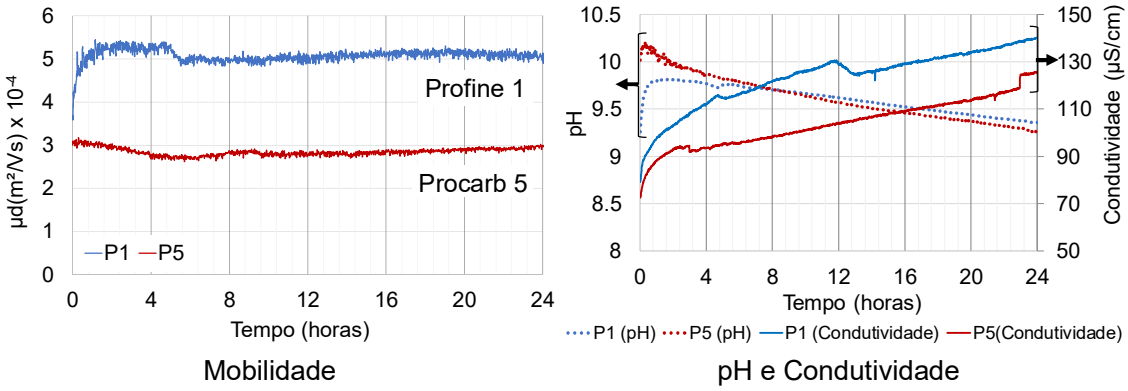
Embora os dois pós apresentam propriedades físicas e mineralógicas muito semelhantes visto pelos resultados de termogravimetria (Figura 10-3), FRX (Tabela 10-2), FTIR (Figura 10-4) e DRX (Figura 10-5), observa-se que os sistemas apresentam superfícies com densidade de cargas diferentes. No caso, ambos os carbonatos de cálcio apresentaram carga superficial positiva, possivelmente devido aos íons cálcio remanescentes na superfície e carbonatos dissociados. Embora ambos sejam positivos, o P1 apresenta valores maiores de mobilidade e crescentes com o tempo de imersão. P5 apresenta valores baixos de mobilidade, possivelmente devido sedimentação do pó ou devido sua menor área superficial (cerca de três vezes menor), também observado por Vdović (2001) ao comparar duas calcitas sintéticas, no qual a calcita com menor área superficial apresentou menor valor de potencial zeta, justificado pela menor área está exposta para reagir e liberar íons em solução. Para P5, há aumento do valor da mobilidade em 24 horas, porém diminui em 48 horas. Não é possível afirmar se nesses tempos houve equilíbrio da mobilidade dos dois pós, embora os valores de 24 e 48 horas estejam próximos.

Os valores de pH são semelhantes entre as amostras P1 e P5 e diminuem com o tempo, variando de 8,7 a 9,6. As amostras de 24 e 48 horas apresentam uma leve queda do potencial zeta nos minutos iniciais, possivelmente devido ao fato da suspensão ter seu volume completado com água deionizada no momento da análise. Kaufmann, Winnefeld e Zurbriggen (2012) investigaram um calcário que apresenta composição majoritária de calcita, densidade real de 2,71 g/cm^3 e tamanho de partícula superior às estudadas no presente trabalho. Mediram, após 45 minutos de imersão em água, pH 9,9 e valor positivo de potencial zeta, semelhante aos carbonatos de cálcio analisados. Sondi et al. (2009) estudaram três polimorfos de carbonato de cálcio, calcita, aragonita e vaterita, e encontraram valores negativos de potencial zeta medidos pela técnica de eletroforese e pH 8,3.

Moulin e Roques (2003) discutem em seu trabalho a grande variedade e contradições de valores de potencial zeta para sistemas de carbonato de cálcio ($CaCO_3$-H_2O-CO_2). Consideram duas condições de equilíbrio, quando a pressão parcial de CO_2 na solução é igual à atmosfera o pH é 8,2 e na condição de mínima solubilidade quando a água está “livre de CO_2”, no recente encontro do pó ou quando o sistema é mantido fechado, o pH é ~10. Al Mahrouqi, Vinogradov e Jackson (2017) encontraram, ao reunir informações publicadas de potencial zeta de calcitas e calcários, pH de equilíbrio de 5,8 a 10 e tempos de equilíbrio de 0,5 a 1440 horas. Dessa forma percebe-se que os valores encontrados na literatura de tempo de equilíbrio e pH são muito variados, embora os valores do presente trabalho de pH e tempo estejam na faixa da literatura, valores iniciais de pH mais próximos de 10 e na condição de equilíbrio da pressão parcial do CO_2, próximo de 8.

Desconfiou-se que os valores analisados anteriormente de mobilidade e pH em função do tempo podiam ser influenciados por três fatores que podem ser melhorados: não se tratar das mesmas amostras; haver a necessidade de completar o volume com água deionizada antes das medidas com 24 e 48 horas e ser baixo o tempo de medida de apenas 20 minutos. Dessa forma, acompanhou-se a mobilidade e pH desses pós durante 24 horas intermitentes, conforme Figura 10-7:

Figura 10-7 - Variação de mobilidade (A), pH e condutividade (B) de amostras de P1 e P5 imersas por 24 horas intermitentes



Fonte: elaborado pela autora

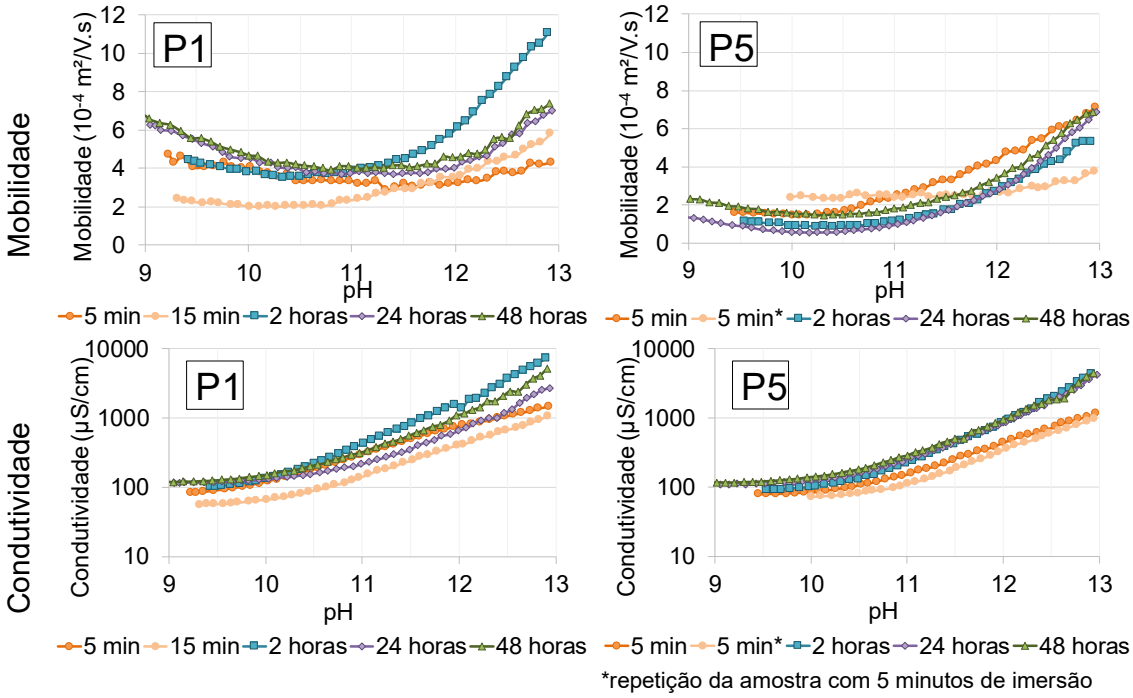
Assim como já visto, a mobilidade de ambos é positiva, indicando que a superfície da partícula tem densidade elétrica positiva. O carbonato de maior granulometria, P5, apresenta valores menores de mobilidade em todos os tempos que o P1, porém essa diferença é menor se comparada com os resultados anteriores (Figura 10-6). Os valores de pH de P1 e P5 são próximos e decaem com o tempo, assim como visto anteriormente. No entanto os valores de pH são maiores, variam de 10 a 9,6 contra 9,6 a 8,7 dos ensaios anteriores. Pode-se inferir que em 5 e 4 horas, respectivamente, P1 e P5 equilibram as cargas de superfície com água, embora P5 não apresente grande variação de mobilidade desde o início e P1 apresenta a maior variação nas primeiras 2 horas para P1. O aumento intenso do pH no início (~50 minutos) para P1 e P5 pode ser devido à formação de hidroxila, pela reação inicial e mais rápida de consumo do carbonato na superfície (equação 6.1), correspondendo ao aumento mais acentuado da condutividade, também observado por Alroudhan, Vinogradov e Jackson (2016). A seguinte queda do pH pode ser devido a acidificação da solução, pela formação do bicarbonato (HCO_3^-). Não foi alcançado equilíbrio do pH no tempo medido, possivelmente pelo sistema ser aberto, dessa forma o CO_2 atmosférico dissolve na solução alterando o valor de pH e equilíbrio dos íons cálcio, carbonato e bicarbonato (Ca^{2+}, CO_3^{2-}e HCO_3^-).

10.2.1.2 **Titulação básica**

Foram feitas análises de carga e mobilidade das partículas em função da mudança do pH, apenas na porção básica, simulando o pH de suspensões cimentícias (RIDI; FRATINI; BAGLIONI, 2011). Iniciou-se o estudo de pH, utilizando mesmas amostras

com 24 e 48 horas de imersão, ensaiadas na primeira parte da análise acompanhando o tempo (Figura 10-6). Foram feitas novas amostras recém imersas e outras amostras imersas por 2 horas. A Figura 10-8 apresenta os valores de mobilidade e condutividade em função do pH, alterado pela adição de solução 2 M de KOH, para diferentes tempos de imersão para P1 e P5.

Figura 10-8 - Variação da mobilidade e condutividade devida titulação básica com 2M KOH em diferentes tempos de imersão de amostras de P1 e P5.



Fonte: elaborado pela autora

É possível observar, na Figura 10-8, para P1 e P5 o formato semelhante da curva de mobilidade eletroforética em função do pH, embora os valores de mobilidade de P1 sejam maiores. As suspensões de carbonato de cálcio não atingem valor zero de mobilidade para determinação do ponto isoelétrico, embora P5 apresente valores quase nulos.

Observa-se que o pH inicial é maior para amostras com menor tempo de imersão, comportamento semelhante ao observado anteriormente, no qual o pH cai com o tempo, possivelmente devido a formação do bicarbonato (HCO_3^-) pela reação do gás carbônico da atmosfera com o carbonato presente na solução.

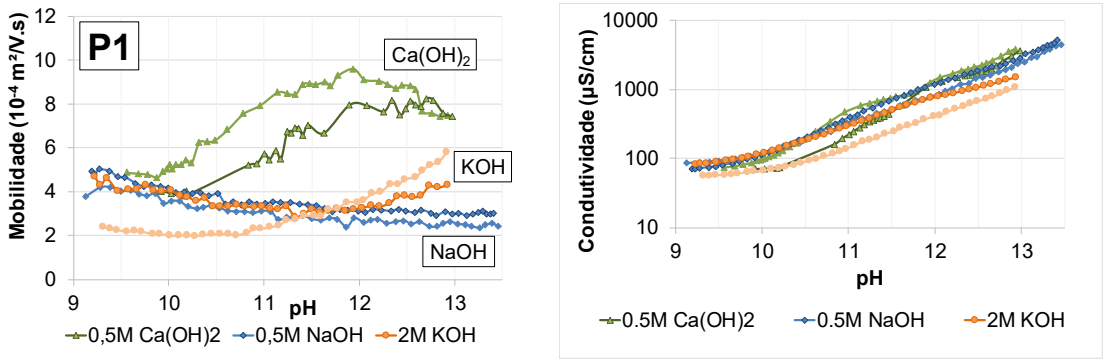
Prosseguindo com a titulação com KOH, no geral, inicialmente o valor de mobilidade cai com o aumento do pH, possivelmente pela diminuição da carga elétrica positiva da superfície seja pela adsorção de moléculas negativas (hidroxila) e consequente aumento do raio hidrodinâmico; ou pelo aumento da força iônica e consequente compressão da dupla camada elétrica. Ao atingir pH entre 10 e 10,5, a condutividade aumenta diretamente proporcional ao pH e a mobilidade também aumenta. Possivelmente, acima do pH 10~10,5, a mudança nos valores de mobilidade e de condutividade dizem respeito a solução de KOH sendo adicionada.

Vdović (2001) estudou duas calcitas sintéticas e quatro naturais (duas provenientes de rochas calcárias, uma de lago e outra de mar) em solução aquosa 10^{-3} M de NaCl. Para titulação utilizou-se 0,1 M de HCl e 0,1 M de NaOH. Observou-se que as duas calcitas sintéticas apresentaram valores positivos de potencial zeta enquanto as calcitas naturais apresentaram valores negativos. O potencial zeta variou de forma inversamente proporcionais ao pH. Os autores atribuíram os valores negativos de potencial zeta à presença de material orgânico na superfície das calcitas naturais. Sondi et al. (2009) encontraram valores negativos de potencial zeta para calcita no intervalo de pH de 6,5 a 11. A suspensão de calcita em solução aquosa 10^{-3} M de NaCl estava em sistema fechado e em equilíbrio com água e ar, utilizou-se 0,1 M de HCl e 0,1 M de NaOH na titulação a 25ºC. Heberling et al. (2011) observaram que soluções em equilíbrio com o ar apresentaram valor positivo de potencial zeta e pH 7,5. O aumento do pH com solução de NaOH levou a valores negativos de potencial zeta e ponto isoelétrico no valor de 8.8. Alroudhan, Vinogradov e Jackson (2016) reuniram resultados de potencial zeta em função do pH (de 5,5 a 12) de diferentes autores, com calcitas naturais ou sintéticas (Figura 6-2). Há grande variedade de comportamentos e valores, a maioria apresenta valor negativo, no entanto a variação é de +25 a -40 mV.

É vista grande variedade de comportamento e valores de potencial zeta em função do pH na literatura para calcitas. Dessa forma, o comportamento visto no presente trabalho está dentro da literatura. Percebe-se que estudar as cargas de superfície de calcitas é algo complexo, que possivelmente depende do pH mas não de forma totalmente direta.

Para analisar o efeito do titulante (solução modificadora de pH), uma vez que foi observado que há autores que utilizam NaOH (HEBERLING et al., 2011; SOMASUNDARAN; AGAR, 1967; SONDI et al., 2009; VDOVIĆ, 2001), realizou-se ensaios de titulação apenas em P1 recém imersos com soluções de $Ca(OH)_2$ e NaOH. Curvas de mobilidade e condutividade em função do pH são apresentadas na Figura 10-9. Foram realizadas duas repetições para cada titulação com 0,5 M $Ca(OH)_2$ (verde), 2 M KOH (laranja) e 0,5 M NaOH (azul).

Figura 10-9 – Variação da mobilidade eletroforética e condutividade do P1 em função do pH para três soluções: 2M KOH, 0,5M NaOH e 0,5 $Ca(OH)_2$.



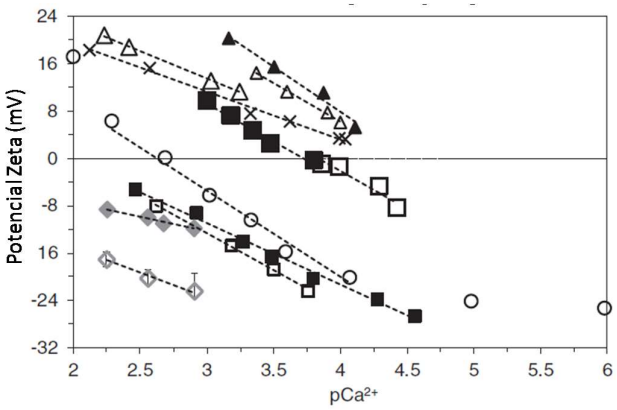
Fonte: elaborado pela autora

Observa-se, pela Figura 10-9, que o pH inicial das medidas é semelhante (pouco acima de 9) e que nenhum titulante causou a inversão do valor positivos medidos de mobilidade. São vistos valores mais elevados de mobilidade para $Ca(OH)_2$, seguido de KOH e NaOH. A solução de $Ca(OH)_2$ foi aquela que mais modificou o valor da mobilidade, evidenciando o caráter determinante do potencial do íon Ca^{2+}, levando a valores muito mais positivos, pela adsorção de Ca^{2+} na superfície, até o pH 12. Observou-se queda do valor de mobilidade até o pH 13. Diversos autores concluíram que os principais íons determinantes do potencial (PDI) são o Ca^{2+} e CO_3^{2-} (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017; HEBERLING et al., 2011; SOMASUNDARAN; AGAR, 1967; SONDI et al., 2009; VDOVIĆ, 2001). Embora os íons K^+ e Na^+ não sejam determinantes do potencial, apresentaram modificação no valor de potencial, possivelmente por contribuir com o equilíbrio da concentração dos íons determinantes cálcio, carbonato e bicarbonato, como também de hidroxila e hidroxônio, ou ainda contribuir para a compressão da camada difusa, alterando o valor de potencial.

Embora os pós apresentaram características física e mineralógicas semelhantes, os valores de mobilidade eletroforética são diferentes. Visto grande diversidade de valores de potencial zeta e pH para calcitas na literatura (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017; ALROUDHAN; VINOGRADOV; JACKSON, 2016), percebe-se que as medidas realizadas no presente trabalho estão adequadas.

Em recente busca da literatura, Al Mahrouqi, Vinogradov e Jackson (2017) atentaram-se que alguns estudos demonstravam relação entre potencial zeta da calcita e concentração de íons Ca^{2+}. Reuniram dados de literatura do efeito da concentração de Ca^{2+} no potencial zeta. Observaram que o aumento do valor de Ca^{2+} leva linearmente a valores mais positivos de potencial zeta, coerente com a adsorção dos íons Ca^{2+} na superfície, conforme Figura 10-10. Contudo encontraram grande variação na magnitude desses valores e sinal (polaridade). Dessa forma, afirmam que o pH afeta o valor do potencial somente por moderar a concentração de Ca^{2+}em equilíbrio para uma dada pressão parcial de CO_2.

Figura 10-10 – Valores de potencial zeta em função da concentração de cálcio ($pCa^{2+} = -\log[Ca^{2+}]$).



Fonte: (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017)

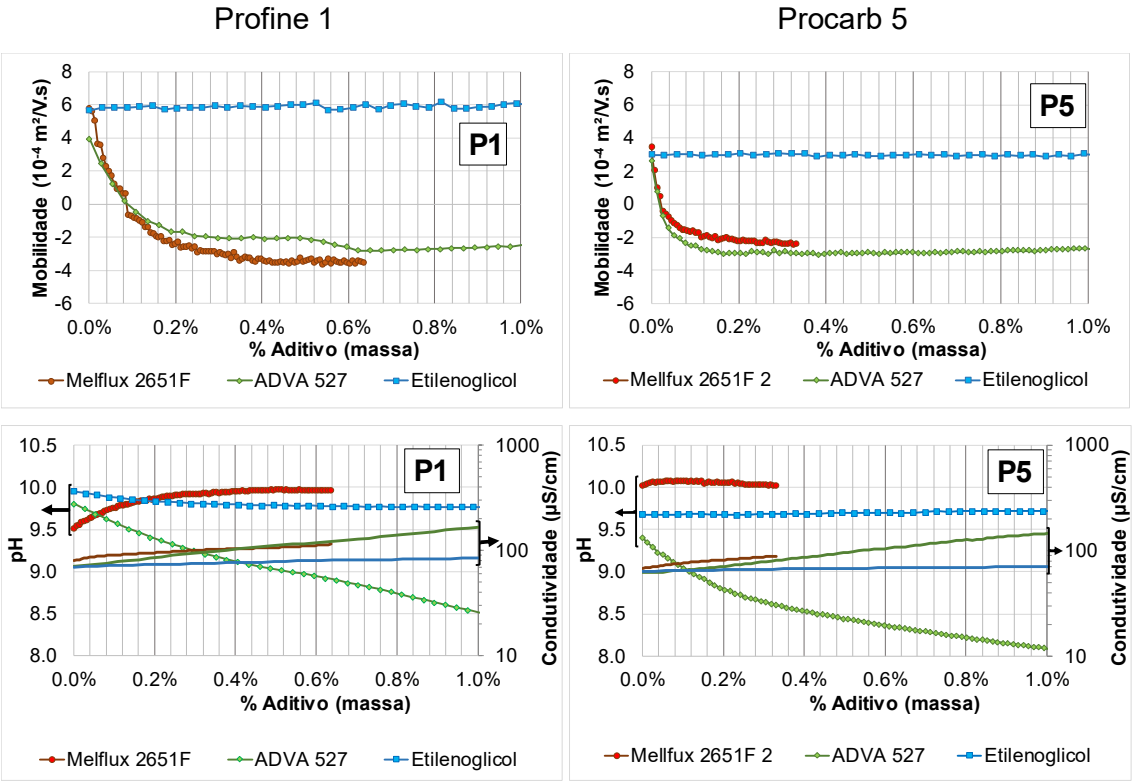
Assim sendo, medidas da concentração de cálcio [Ca^{2+}] deveriam ter sido realizadas, a fim de verificar a linearidade esperada do valor de mobilidade eletroforética. Uma possível forma de medida seria com um fotômetro de chama sensível a íons cálcio, preferencialmente simultâneo ao ensaio de potencial zeta. Logo, percebe-se que é necessário assegurar equilíbrio dos íons determinantes do potencial (PDI), ou pelo menos conhecimento dos seus valores, para então se realizar e entender medidas de mobilidade ou potencial zeta. Os valores de mobilidade encontrados no presente

trabalho e outros dados aparentemente contraditórios à literatura podem ser devido ao equilíbrio não ter sido alcançado e/ou desconhecimento dos íons determinantes do potencial.

10.2.1.3 **Acréscimo de aditivo**

Fez-se a análise da mobilidade dos pós em relação ao acréscimo dos aditivos, Mellfux 2651F, ADVA 527 e Etilenoglicol, a fim de verificar a modificação na carga da superfície causada por esses. A Figura 10-11 apresenta os valores de mobilidade, pH e condutividade em função da concentração de aditivo (massa de aditivo/massa de pó) para P1 e P5. Como o ADVA 527 é uma solução, foi feita correção considerando concentração de 50% em volume.

Figura 10-11 Variação da mobilidade, pH e condutividade em função da concentração dos aditivos Melflux 2651F, ADVA 527 e Etilenoglicol (massa de aditivo/massa de pó).



Fonte: elaborado pela autora

Como observado anteriormente, os valores de mobilidade de P1 são maiores que P5. O Etilenoglicol (curvas azuis) não alterou significativamente a mobilidade, pH ou condutividade dos dois pós. Contudo, Melflux 2651F e ADVA 527 alteraram de forma

semelhante a mobilidade eletroforética, ao diminuir significativamente seu valor, passando pelo valor nulo, por volta de 0,08% para P1 e 0,02% para P5, e reduzirem o valor de mobilidade cada vez mais até atingir um patamar no qual o acréscimo de aditivo não representa decréscimo significativo de mobilidade devido à carga elétrica. No caso de P1, após ~0,2% da concentração de aditivos já não há decréscimo significativo de mobilidade e a partir de ~0,4% não se percebe diferença alguma. Já para P5, a partir de ~0,08% já não há grande ganho de mobilidade e após ~0,2% não se observa diferença no valor da mobilidade. Comparando-se os dois carbonatos, pode-se inferir que menos aditivo é necessário para atingir o máximo de ganho de mobilidade para P5, devido sua menor área superficial disponível.

No ensaio com Melflux 2651F, o pH de P1 aumenta de 9,5 para 10 e de P5, o aumento é mais sutil e permanece em 10. No caso do ADVA 527, há queda do pH, de 9,8 a 8,5 para P1 e de 9,5 a 8 para P5. Ocorre aumento da condutividade, mais acentuada para ADVA 527 para os dois pós.

A superfície do carbonato de cálcio muda sua carga elétrica de superfície por adsorver Melflux 2651F e ADVA 527, que ainda contribuem na repulsão eletrostática das partículas. No entanto não se pode afirmar que essa repulsão eletrostática será a única contribuinte para determinação do comportamento reológico da suspensão, uma vez que há também a contribuição de repulsão espacial (estérico).

Deng et al. (2010) investigaram a estabilidade de suspensões concentradas de carbonato de cálcio (40% de concentração volumétrica) com outro aditivo dispersante, o poliacrilato de sódio. No ensaio de potencial zeta, variaram a concentração do aditivo até 1%. O resultado foi semelhante, o potencial passa de positivo (+25 mV) para negativo, um pouco antes de 0,1% ocorre a inversão do sinal e a partir de 0,4% não é observado grande ganho de potencial zeta, alcançando um valor de -30 mV. Os autores realçam o fato que embora os valores de potencial zeta antes e após o acréscimo de aditivos sejam semelhantes em módulo (25 e 30 mV), sem o aditivo, a suspensão está aglomerada e após a inserção do aditivo, ela fica dispersa.

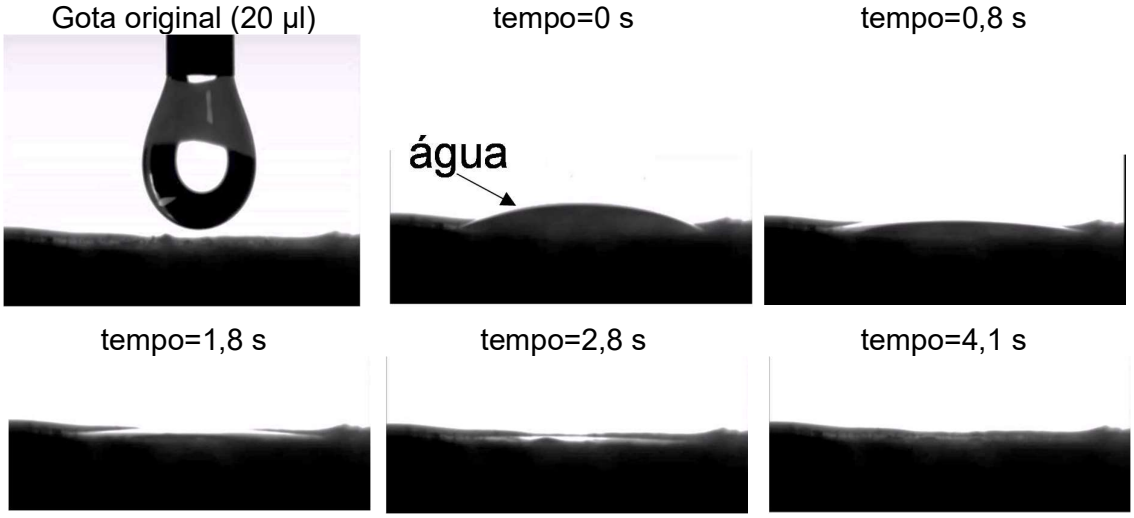
Mikanovic e Jolicouer (2008) estudaram a influência de aditivos dispersantes nas propriedades reológicas e de estabilidade em cimentos e calcários. O calcário estudado apresenta 1,2 m^2/g de área superficial e diâmetro médio de 10 µm,

semelhante ao P5. Um dos aditivos estudados apresenta polímero a base de naftaleno e o outro de acrilato. Pelo ensaio de potencial zeta, o calcário apresenta valores positivos, o aditivo a base de acrilato pouco altera a carga da superfície enquanto aquele a base de naftalaeno promove cargas negativas a superfície a concentração menor que 0,025%, atingindo patamar sem grande ganho de mobilidade por volta de 0,05%.

10.2.2 Ângulo de contato

As superfícies dos carbonatos também foram estudadas em relação ao ângulo de contato avaliado de forma direta e indireta. A forma direta foi realizada acompanhando a deposição de uma gota sobre pastilhas compactadas de carbonato de cálcio. Não foi possível medir o ângulo de contato, pois a gota foi absorvida rapidamente, em pouco mais que 4 segundos, devido aos capilares formadas durante a compactação. A Figura 10-12 apresenta imagens da rápida absorção de uma gota de volume inicial 20 μl sobre uma pastilha de P1.

Figura 10-12 - Imagens da absorção da gota de água deionizada na pastilha compactada de P1



Fonte: imagens pela autora

Pela dificuldade de analisar esse ensaio, o ângulo de contato dos pós foi medido pelo método indireto e dinâmico de ascensão capilar, conhecido como método de Washburn. Para tal, foi preciso conhecer a viscosidade dinâmica e tensão superficial do n-hexano, etilenoglicol, água e água com aditivos. As tensões de superfície dos líquidos foram medidas pelo método da gota pendente, e os valores medidos pelo

software estão descritos na Tabela 10-3, para líquidos puros, n-hexano e água, e para soluções com aditivos de 0,03, 0,3 e 0,6 gramas em 20 ml de água, ou seja, respectivamente as concentrações 0,0015, 0,015 e 0,03 g/ml.

Tabela 10-3 – Valores de tensão superficial medidos a 23ºC.

Líquidos Puros	Tensão superficial medida a 23ºC (mN/m)		
N-hexano	17,0		
Água	70,2		
Concentração	Melflux 2651F	ADVA 527	Etilenoglicol
0,0015 g Aditivo/ml H_2O	54,7	49,6	71,5
0,015 g Aditivo/ml H_2O	41,6	39,8	70,4
0,03 g Aditivo/ml H_2O	40,8	36,1	64,7

Observa-se que os valores medidos para água e n-hexano estão próximos dos valores encontrados na literatura de 18,4 mN/m a 20 ºC para n-hexano (GALET; PATRY; DODDS, 2010) e 71,99 mN/m para água a 25 ºC (VARGAFTIK; VOLKOV; VOLJAK, 1983). Os aditivos a base de policarboxilato diminuíram significativamente o valor da tensão superficial da água, já etilenoglicol não, embora a tensão do etilenoglicol puro medido foi baixa, de 40 mN/m a 23ºC. A Figura 10-13 apresenta as imagens na mesma escala das gotas feitas para líquidos puros, n-hexano e água, e para as soluções dos três aditivos concentração 0,03 g/ml de água.

Figura 10-13 - Imagens na mesma escala das gotas pendentes para determinação da tensão de superfície para líquidos puros, n-hexano e água, e soluções de 0,03 g/ml dos aditivos Melflux 2651F, ADVA 527 e Etilenoglicol

N-hexano Água Melflux 2651F ADVA 527 Etilenoglicol

Fonte: imagens da autora

Em todas as imagens da Figura 10-13 a agulha é a mesma. A gota do n-hexano é pequena, pois molha com facilidade a agulha, dificultando sua medida, podendo ser um indicativo da disparidade com o valor de literatura. A gota de água com ADVA 527 é menor e de formato menos semelhante à água que com os outros aditivos, indicativo que sua tensão de superfície é menor.

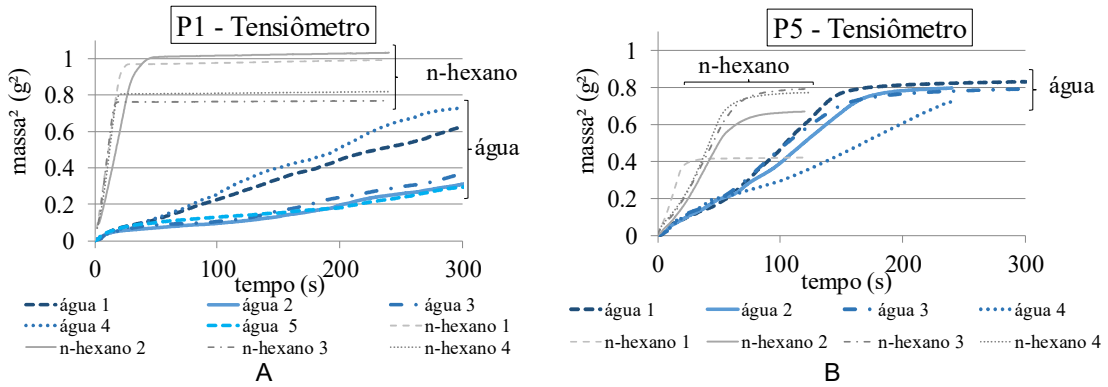
Aproximou-se o valor da viscosidade das soluções com aditivos para a viscosidade da água de 0,89 mPa.s pelas baixas concentrações. A partir do valor da densidade e

viscosidade cinemática do n-hexano informado pelo fornecedor, calculou-se viscosidade dinâmica de 0,297 mPa.s. Considerou-se densidade da água 1,00 g/cm³, etilenoglicol 1,11 g/cm³, Melflux 2651F 0,30-0,60 g/cm³ (BASF - THE CHEMICAL COMPANY, 2008) e a solução de ADVA 527 1,05 g/cm³ (GCP APPLIED TECHNOLOGIES, 2015). Os ensaios de ascensão capilar baseados no método modificado de Washburn foram feitos em dois momentos, um com equipamento tensiômetro K100 e outro em aparato simplificado desenvolvido em laboratório.

10.2.2.1 **Equipamento comercial**

Primeiramente as análises feitas pelo equipamento comercial, tensiômetro K100, em um tubo de aço inoxidável de 12 mm de diâmetro sem qualquer tipo de adensamento da amostra. As massas utilizadas de pó foram 1,2 g para P1 e 1,8 g para P5, obtendo aproximadamente mesmo volume. Foram feitos ensaios, pelo menos em triplicata, com os líquidos puros n-hexano e água, e apenas soluções com Melflux 2651F em duas concentrações. A Figura 10-14 apresenta as curvas de massa² vs. tempo dos dois pós, P1 (a) e P5 (b), para n-hexano é água.

Figura 10-14 – Curvas de massa² vs. tempo em equipamento tensiômetro, de P1 (A) e P5 (B) e com água e n-hexano.



Fonte: imagens elaboradas pela autora.

Na Figura 10-14, as curvas de água são mais baixas do que as de n-hexano, parecem molhar com dificuldade o sistema, diferente do que foi observado por outros autores (GALET; PATRY; DODDS, 2010; SIEBOLD et al., 1997). No caso dos ensaios com água em P1, as curvas não apresentam o formato usual formado por três etapas visto anteriormente na Figura 3-2, pois não atingem um patamar no qual não há mais ganho de massa significativo.

O cálculo da constante geométrica foi feito segundo Equação 3.4, substituindo os valores das propriedades físico-químicas do n-hexano, resultando na Equação 10.2. Em seguida, para cada pó, substitui-se o valor médio do coeficiente angular (m²/t) das curvas da Figura 10-14.

$$C = \frac{m^2}{t}\left(\frac{\rho^2 \gamma \cos 0^o}{\eta}\right)^{-1} = \frac{m^2}{t}\left(\frac{0{,}297}{0{,}66^2 * 17}\right) \qquad 10.2$$

Prosseguiu-se o cálculo do ângulo de contato de forma semelhante ao anterior, utilizando Equação 3.4, substituindo o valor encontrado da constante geométrica C e valores das propriedades da água. A Tabela 10-4 apresenta o valor da constante geométrica C, valor médio do coeficiente angular das curvas de água, com o correspondente desvio padrão (σ), cosseno e valor do ângulo de contato (θ) calculado e porosidade estimada do sistema (ε).

Tabela 10-4 – Valores calculados pelo método de Washburn para molhabilidade dos pós P1 e P5 com água: constante geométrica C média; taxa de penetração de água média, desvio padrão (σ), cosseno, valor do ângulo de contato (θ) e porosidade (ε).

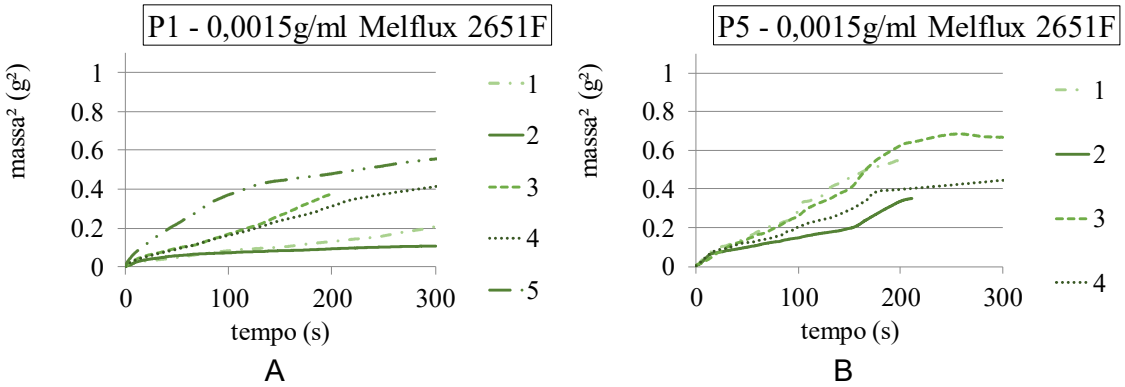
	C (m^5)	m²/t curvas de água (g²/s)	σ (g²/s)	cos θ	θ	ε (%)
P1	$17{,}7.10^{-16}$	0,0015	0,0011	0,011	89,4	74%
P5	$5{,}35.10^{-16}$	0,0043	0,0010	0,103	84,1	61%

Os valores das constantes geométricas C calculadas com n-hexano P1 e P5, respectivamente, de $17{,}7.10^{-16}$ e $5{,}35.10^{-16}$ a 23ºC, estão na mesma ordem de grandeza que valores da literatura para carbonato de cálcio de 4,60 a 54,2 10^{-16} m^5 calculadas com hexano a 20ºC (GALET; PATRY; DODDS, 2010) e de 12,3 10^{-16} m^5 calculada com octano a 20ºC (SIEBOLD et al., 1997). São observados altos valores de ângulo de contato, próximos de 90º,possivelmente pela alta porosidade do sistema que indicaria que os vazios do sistema podem não formar canais com dimensões capilares, impedindo a ascensão da água (VALENCIA; PILEGGI, 2017). O pó com menor dimensão, P1, apresentou maior ângulo de contato, semelhante ao observado por outros autores (KIRCHBERG; ABDIN; ZIEGMANN, 2011; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013).

Realizou-se também ensaios com solução de Melflux 2651F, para investigar o efeito de tensoativo do aditivo, uma vez que foi vista diminuição da tensão superficial da

água (Tabela 10-3). A Figura 10-15 apresenta as curvas de massa² vs. tempo para os pós P1 (A) e P5 (B) na concentração 0,0015 g/ml.

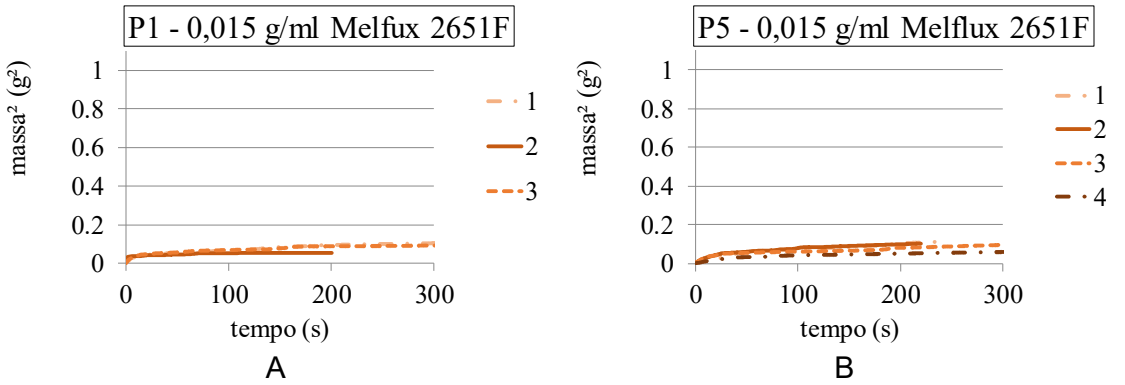
Figura 10-15 - Curvas de massa² vs. tempo em equipamento tensiômetro, de P1 e P5, solução de Melflux 2651F na concentração 0,0015 g/ml de água.



Fonte: imagens elaboradas pela autora

Observa-se que as curvas para P1 da Figura 10-15 são mais dispersas. As curvas no geral atingem menores valores de massa² comparadas as curvas apenas com água (Figura 10-14). Todas as curvas de P1 (A) e as curvas de P5 (B), exceto a 3, se diferenciam do formato usual formado por três etapas, pois não atingem um patamar no qual não há mais ganho de massa significativo. A Figura 10-16 apresenta as curvas de massa² vs. tempo para os pós P1 (A) e P5 (B) na concentração 0,015 g/ml, 10 vezes mais concentrada que a anterior.

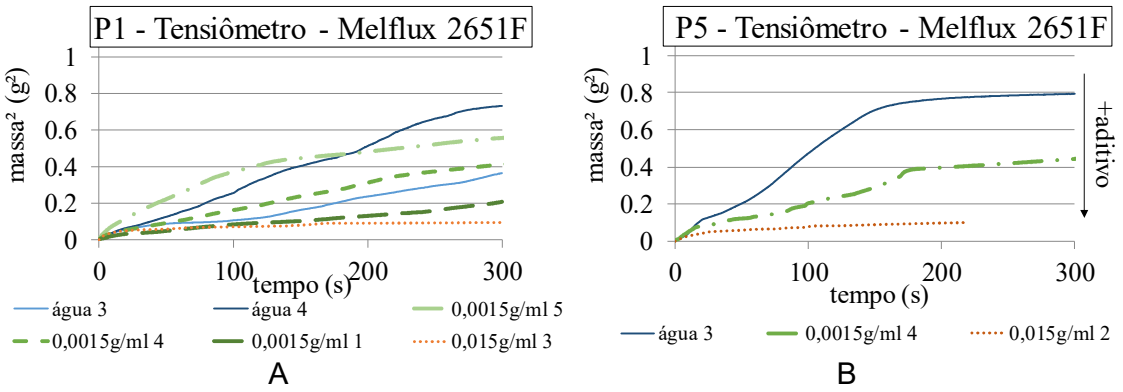
Figura 10-16 - Curvas de massa² vs. tempo em equipamento tensiômetro, de P1 e P5, solução de Melflux 2651F na concentração 0,015 g/ml de água.



Fonte: imagens elaboradas pela autora

Observa-se que as curvas da Figura 10-16 atingem ainda menores valores de massa² se comparadas as curvas anteriores (Figura 10-14 e Figura 10-15). A Figura 10-17 sintetiza em um único gráfico os ensaios anteriores, com uma curva de cada sistema pó/líquido, apenas para solução 0,0015 g/ml em P1 foram escolhidas três curvas pela ampla diferença entre elas.

Figura 10-17 - Curvas de massa² vs. tempo em equipamento tensiômetro, de P1 e P5, comparação das curvas de água e de solução de Melflux 2651F, nas concentrações 0,0015 e 0,015 g/ml de água.



Fonte: imagens elaboradas pela autora

Pode-se observar na Figura 10-17 que para ambos os pós, ao se adicionar o Melflux 2651F na água há maior dificuldade de molhamento, embora tenha se comportado como tensoativo ao diminuir a tensão superficial da água. A Tabela 10-5 apresenta o valor médio do coeficiente angular das curvas com soluções contendo Melflux 2651F, correspondente desvio padrão (σ), cosseno e valor do ângulo de contato (θ) calculado.

Tabela 10-5 – Valores calculados pelo método de Washburn para molhabilidade dos pós P1 e P5 com soluções do aditivo Melflux 2651F em equipamento tensiômetro: concentração da solução, taxa de penetração média, desvio padrão (σ), cosseno, valor do ângulo de contato (θ).

	Concentração Melflux 2651F	m²/t (g²/s)	σ (g²/s)	cos θ	θ (º)
P1	0,0015 g/ml	0,0014	0,0011	0,013	89,2
	0,015 g/ml	0,0002	0,0001	0,003	89,8
P5	0,0015 g/ml	0,0022	0,0007	0,068	86,1
	0,015 g/ml	0,0002	0,0001	0,009	89,5

Observa-se na Tabela 10-5 que maiores valores de ângulo de contato foram calculados, próximos de 90º, valor no qual é dito que o líquido não molha o pó. Há medida que a concentração da solução aumentou para P5, ângulos de contato ligeiramente maiores foram calculados. A Figura 10-18 apresenta imagens das

amostras de P5 após a realização dos ensaios com (a) água, solução de Melflux 2651F de 0,0015 g/ml (b) e de 0,015 g/ml (c).

Figura 10-18 - Detalhe das amostras finais de P5 do ensaio de molhabilidade baseado no método modificado de Washburn com água e solução com Melflux 2651F nas concentrações 0,0015 e 0,015g/ml

P5

(a) Água (b) 0,0015 g/ml (c)0,015 g/ml

Fonte: imagens elaboradas pela autora.

Observa-se que a amostra com água (a) está molhada, a amostra com solução 0,0015 g/ml (b) apresenta superfície superior pouco molhada, o que condiz com a menor taxa de molhagem (m²/t). A porção superior da amostra com solução 0,015 g/ml permanece seca (c), condizente com a curva de baixa ascensão de água e alto valor de ângulo de contato calculado.

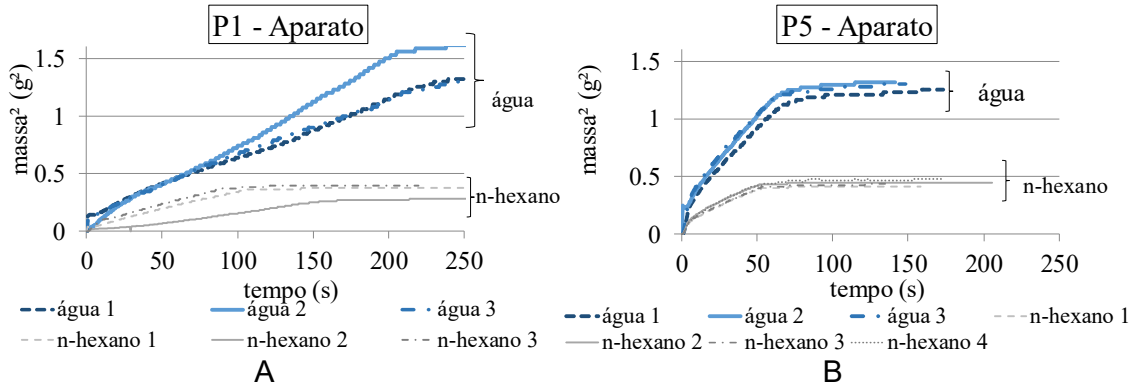
Esperava-se que devido à diminuição da tensão superficial da água causada pelo aditivo houvesse menor força atrativa entre as moléculas de água, o que favoreceria a molhagem da partícula, diminuído o ângulo de contato do pó. No entanto, não foram observadas tal favorecimento da molhagem pelos valores de ângulo de contato similares ou maiores que o de água pura, próximos de 90˚. O aumento da concentração de aditivo resultou em ainda maiores ângulos. Uma hipótese é que a intensidade de repulsão do aditivo é tanta que as moléculas de aditivo ao encontrarem as partículas, essas são afastadas de tal forma que se aumentam os diâmetros dos capilares, dificultando a ascensão capilar. Dessa forma, buscou-se preparar amostras mais compactadas para obter menores canais capilares e contornar essa limitação e, assim, medir apenas o efeito do ângulo de contato, o que também possivelmente

resultaria em amostras mais reprodutíveis. Para tal, foi desenvolvido um aparato experimental simplificado semelhante ao tensiômetro K100.

10.2.2.2 Aparato simplificado - método modificado de Washburn

Foi desenvolvido um aparato experimental simplificado semelhante ao tensiômetro K100 para medidas que pudessem ter amostras compactadas de forma controlada. Utilizou-se tubo de vidro da mesma marca do tensiômetro K100, diâmetro interno 1 mm, para explorar e controlar a compactação do pó no tubo. Para ambos os pós se utilizou 1,5 g de amostra. Anteriormente foram feitos testes para escolha da preparação mais reprodutível (VALENCIA; PILEGGI, 2017) e que foi utilizado no presente estudo. Diferente dos ensaios anteriores, nos quais as amostras não passaram por nenhuma etapa de compactação, as amostras neste momento foram compactadas através de impactos sobre a mesa após queda livre e impactos superiores através da queda livre de um peso metálico sobre êmbolo. Foram feitos ensaios, pelo menos em triplicata, com os líquidos puros, n-hexano e água, e soluções com Melflux 2651F, ADVA 527 e Etilenoglicol em três concentrações. A Figura 10-19 apresenta primeiramente as curvas de massa² vs. tempo dos dois pós, P1 (a) e P5 (b), para n-hexano e água.

Figura 10-19 - Curvas de massa² vs. tempo em aparato desenvolvido, de P1 e P5 e com água e n-hexano.

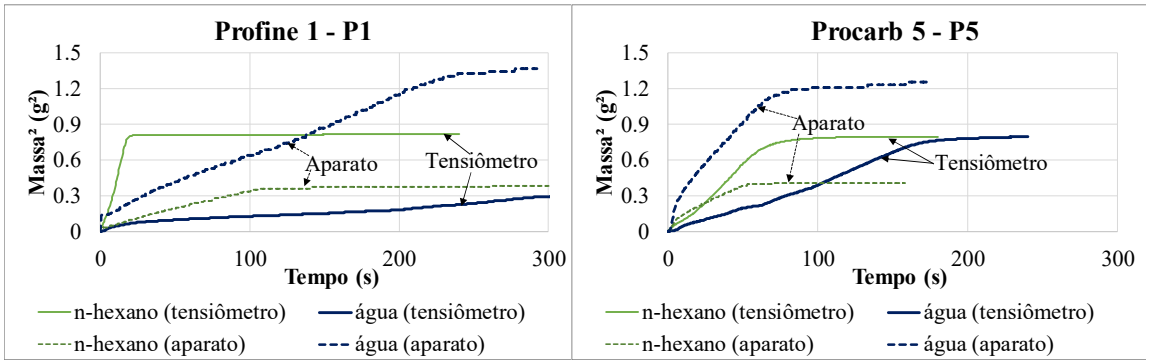


Fonte: imagens elaboradas pela autora

Todas as curvas da Figura 10-19 apresentam o formato usual formado por três etapas, visto anteriormente na Figura 3-2 e, para mesmo pó e líquido, as medidas foram mais reprodutíveis que aquelas feitas no tensiômetro (Figura 10-14). Diferente dos ensaios anteriores, as curvas de água nos dois pós estão acima das curvas de n-hexano,

parecem molhar com maior facilidade o sistema e em maior quantidade que anteriormente. Tal diferença entre o conjunto equipamento e método de compactação é melhor ilustrada na Figura 10-20, no qual as curvas azuis são referentes a água e as verdes ao n-hexano.

Figura 10-20 – Comparação das curvas de massa² vs. tempo dos pós Profine 1 (P1) e Procarb 5 (P5) em tensiômetro K100 e aparato simplificado desenvolvido, medidas para os líquidos n-hexano e água



Fonte: imagens elaboradas pela autora.

Além dessa inversão entre as curvas de água e n-hexano, é possível observar comportamento diferente para cada pó, enquanto para P1 o tempo em que as curvas demoram para atingir a Etapa III (na qual não há ganho de massa) é maior para o aparato simplificado, para P5 o tempo é menor.

Prosseguiu-se com o cálculo da constante geométrica C de cada pó e ângulo de contato utilizando o aparato simplificado, apresentados na Tabela 10-6, juntamente com o valor médio do coeficiente angular das curvas de água, correspondente desvio padrão (σ), cosseno do ângulo de contato (θ) e porosidade estimada do sistema (ε).

Tabela 10-6 - Valores calculados pelo método de Washburn para molhabilidade dos pós P1 e P5 com água no aparato desenvolvido: constante geométrica C média; taxa de penetração de água média, desvio padrão (σ), cosseno, valor do ângulo de contato (θ) e porosidade (ε).

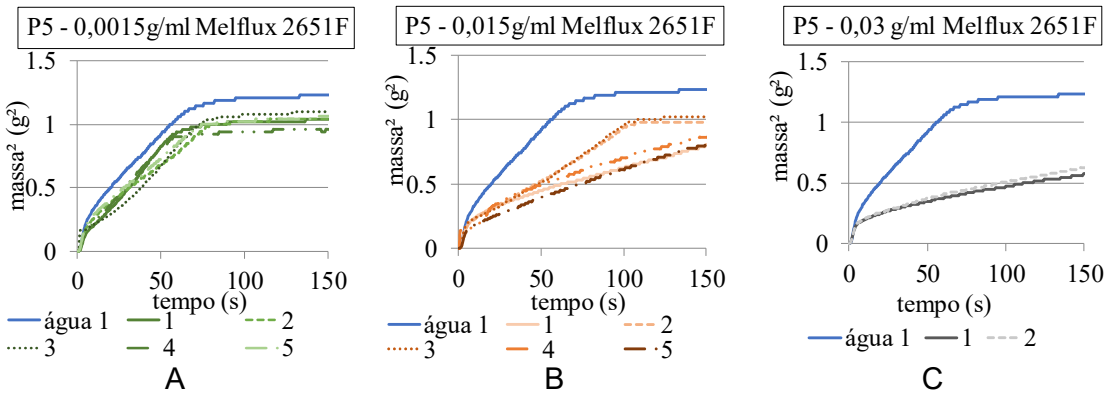
	C (m^5)	m²/t curvas de água (g^2/s)	σ (g^2/s)	cos θ	θ (°)	ε (%)
P1	$1,12.10^{-16}$	0,0060	0,0012	0,63	51,2	48,7
P5	$2,52.10^{-16}$	0,0150	0,0008	0,74	42,7	46,6

Os valores das constantes geométricas C dos dois pós permanecem na mesma ordem de grandeza de valores encontrados na literatura. Quando comparados ao equipamento anterior, a taxa média de penetração de água aumentou

significativamente e calcularam-se ângulos de contato muito menores, possivelmente devido a menor porosidade do sistema, estimados em 48,7% e 46,6% para P1 e P5 respectivamente, contra 74 e 61% anteriormente. O pó com menor dimensão, P1, apresentou novamente maior ângulo de contato no valor de 51,2º e P5 valor de 42,7º.

Realizou-se também ensaios com solução de Melflux 2651F, ADVA 527 e Etilenoglicol, para investigar o efeito de tensoativo dos aditivos, uma vez que para todos houve diminuição da tensão superficial da água (Tabela 10-3). Os ensaios foram feitos apenas para o pó P5. A Figura 10-21 apresenta as curvas de massa² vs. tempo para os pós P1 (A) e P5 (B) para Melflux 2651F nas três concentrações.

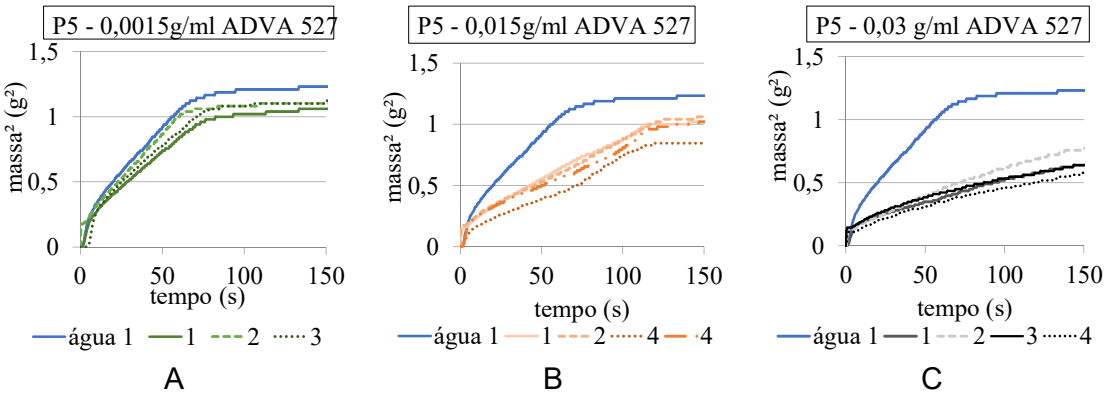
Figura 10-21 - Curvas de massa² vs. tempo em aparato desenvolvido, de P5 com soluções de Melflux 2651F nas concentrações (A) 0,0015; (B) 0,015 e (C) 0,03 g/ml



Fonte: imagens elaboradas pela autora.

É observado, assim como anteriormente no equipamento tensiômetro, que o acréscimo de aditivo Melflux 2651F faz com que menos água seja necessária para completa molhagem da mesma massa de pó, nas concentrações 0,0015 e 0,015 g/ml, enquanto as curvas na maior concentração não atingiram a Etapa III no tempo medido. A Figura 10-22 apresenta as curvas de massa² vs. tempo para os pós P1 (A) e P5 (B) para ADVA 527 nas três concentrações.

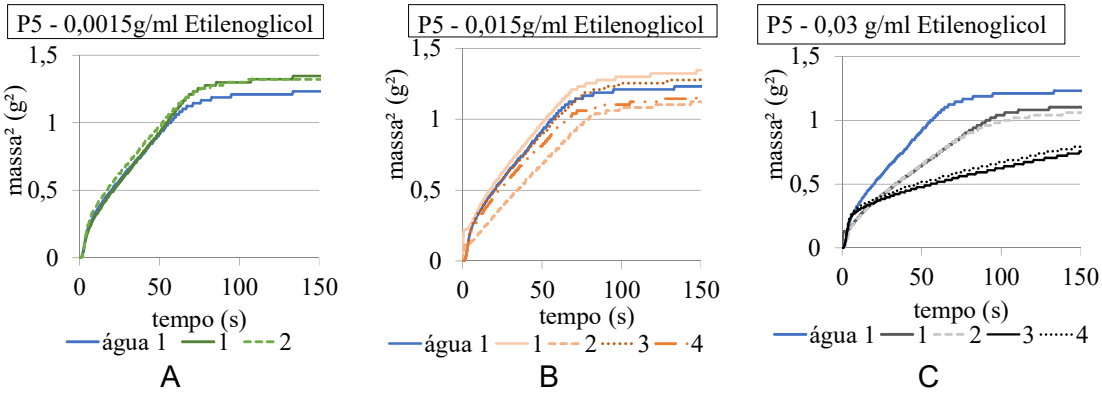
Figura 10-22 - Curvas de massa² vs. tempo em aparato desenvolvido, de P5 com soluções de ADVA 527 nas concentrações (A) 0,0015; (B) 0,015 e (C) 0,03 g/ml



Fonte: imagens elaboradas pela autora.

No caso com ADVA 527, observa-se comportamento semelhante ao Melflux 2651F, o acréscimo de aditivo faz com que menos água seja necessária para completa molhagem da mesma massa de pó, mas as quantidades de líquido são maiores que com Melflux 2651F. A Figura 10-23 apresenta as curvas de massa² vs. tempo para os pós P1 (A) e P5 (B) para Etilenoglicol nas três concentrações.

Figura 10-23 - Curvas de massa² vs. tempo em aparato desenvolvido, de P5 com soluções de Etilenoglicol nas concentrações (A) 0,0015; (B) 0,015 e (C) 0,03 g/ml



Fonte: imagens elaboradas pela autora.

Observa-se que o Etilenoglicol não afeta com tanta intensidade a curva de molhagem em baixa concentração de 0,0015 g/ml, atingindo até maiores valores de massa² no mesmo tempo. Já na concentração de 0,015 g/ml, há maior dispersão das curvas, ora molham mais ora menos, mas com taxa semelhante. A maior concentração resultou em curvas em dois grupos, uma molha mais e atinge o regime da Etapa III no tempo estudado e o outro grupo molha menos, sem atingir tal Etapa. A Tabela 10-7 apresenta

os valores médios dos coeficientes angulares das curvas com soluções contendo os aditivos nas três concentrações, correspondente desvio padrão (σ), cosseno e valor do ângulo de contato (θ) calculado.

Tabela 10-7 - Valores calculados pelo método de Washburn para molhabilidade do P5 com soluções de aditivos em aparato desenvolvido: concentração da solução, taxa de penetração média, desvio padrão (σ), cosseno e valor do ângulo de contato (θ).

Aditivo	Concentração (g/ml)	m²/t (g²/s)	σ (g²/s)	cos θ	θ (°)
Melflux 2651F	0,0015	0,0127	0,0025	0,81	35,8
	0,015	0,0055	0,0021	0,47	62,1
	0,03	0,0023	-	0,20	78,5
ADVA 527	0,0015	0,0119	0,0015	0,83	33,6
	0,015	0,0065	0,0005	0,56	55,6
	0,03	0,0039	0,0007	0,37	68,3
Etilenoglicol	0,0015	0,0145	-	0,70	45,3
	0,015	0,0127	0,0009	0,61	52,5
	0,03	0,0059	0,0038	0,24	76,0

O valor do ângulo de contato de P5 com água é de 42,7º. Observa-se que tanto Melflux 2651F quanto ADVA 527, o ângulo de contato na menor concentração (0,0015 g/ml) é menor que para água pura e simultaneamente menos água foi absorvida, mas o tempo total para molhagem completa foi semelhante. O aumento da concentração desses aditivos em 10 vezes (0,015 g/ml) resultou em maiores ângulos de contato, menos água absorvida e maior tempo até completa molhagem. Com 20 vezes mais aditivo (0,03 g/ml), maiores ângulos foram calculados e as curvas não atingiram a etapa com ganho de massa nulo no tempo medido. Na menor concentração com Etilenoglicol (0,0015 g/ml) o ângulo de contato já apresenta valor maior que a água pura, no entanto não é observado uma notável diferença quanto o tempo necessário para completa molhagem e a massa absorvida é pouco maior. O aumento do aditivo altera de forma semelhante o valor do ângulo de contato quando comparado com os outros aditivos, pois o aumento da concentração resulta em ângulos maiores, embora as soluções com Etilenoglicol apresentaram menores valores de tensão superficial. Destaca-se que para as concentrações 0,015 e 0,03 g/ml, maiores tempos para atingir a molhagem completa são necessários, porém menos água é absorvida.

Susana, Campaci e Santomaso (2012) observaram comportamento diferente ao utilizar uma solução com tensoativo. Eles realizaram ensaios em pós minerais e metálicos a fim de comparar os métodos da gota pendente e de ascensão capilar para

medidas de molhabilidade. Com soluções na concentração 0,5 g/l contendo compostos a base de éteres fluorados o ganho de massa foi favorecido, revelando serem melhores líquidos de referência para os pós estudados por eles. Os autores consideraram que a solução contendo o tensoativo possui mesma propriedades que a água, no entanto as moléculas de tensoativo ao migrarem para a interface sólido/líquido, podem se separar resultando em uma solução na interface com propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade e tensão superficial) diferentes do líquido que está em fluxo ascendente. Assim sendo podem desviar das condições do líquido para que o método de Washburn seja aplicado, item 3.2, líquido Newtoniano e incompressível (ALGHUNAIM; KIRDPONPATTARA; NEWBY, 2016).

O comportamento contrário do esperado, aumento do ângulo de contato embora menores tensões superficiais, pode ser devido ao aparato apresentar baixa precisão da balança (0,01 g) e a movimentação manual dos acessórios (subida da mesa para leve encontro entre o líquido e o tubo contendo o pó) ou ainda alguma propriedade superficial característica do pó que não foi considerada ou analisada. São necessários mais ensaios, com outros pós de diâmetros semelhantes e outros líquidos, e pesquisa na literatura para investigar tal comportamento. Ainda assim, utilizou-se os valores aqui calculados para a investigação da hipótese proposta.

10.3 Propriedades reológicas

Os ensaios reológicos realizados podem ser divididos em duas partes. A primeira etapa possui caráter exploratório, no qual investigou-se no total duas geometrias e cinco métodos de ensaio a fim de selecionar conjunto geometria/método mais adequado para medidas com suspensões concentradas. Na segunda etapa, a partir da escolha da geometria/método, buscou-se avaliar os efeitos dos aditivos no comportamento viscoelástico dos pós P1 e P5 em duas concentrações volumétricas. Em seguida, buscou-se relacionar os comportamentos encontrados com os valores de ângulo de contato e mobilidade, a fim de investigar a hipótese proposta.

10.3.1 Primeira Etapa: Exploração das geometrias e ensaios reológicos

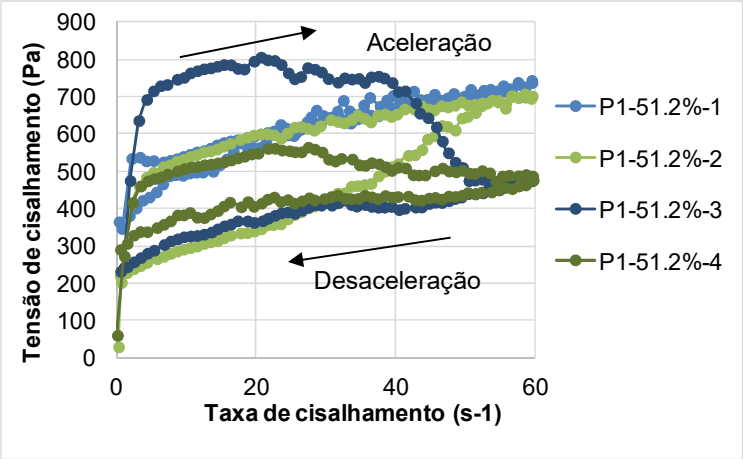
Para a primeira parte do estudo, as geometrias e métodos foram inicialmente explorados para apenas uma concentração e sem acréscimo de aditivo. Utilizou-se o reômetro AR550 para essa etapa. Apenas o pó Profine 1 (P1) foi utilizado na

concentração volumétrica de 51,2% (volume de pó/volume da suspensão). As suspensões foram preparadas no mesmo dia, embora os dados de mobilidade indicaram 5 horas para equilíbrio. Foi explorada primeiramente a geometria que já se tinha maior familiaridade para suspensões menos concentradas, a geometria de placas paralelas, seguida do método de Vane.

10.3.1.1 **Fluxo – Rampa de taxa de cisalhamento**

O primeiro ensaio de fluxo foi o de rampa de taxa de cisalhamento, no qual obtém-se curvas de tensão x taxa de cisalhamento, que podem ser aproximadas para modelos reológicos a fim de obter valores de tensão de escoamento. Iniciou-se com geometria de placas paralelas, *gap* de 1000 μm, aceleração da amostra do repouso até 60 s^{-1} em 1 minuto, seguido da desaceleração até o repouso em 1 minuto. A Figura 10-24 apresenta quatro repetições de uma mesma suspensão de P1, porém amostras diferentes.

Figura 10-24 - Ensaio de fluxo de rampa de taxa de cisalhamento

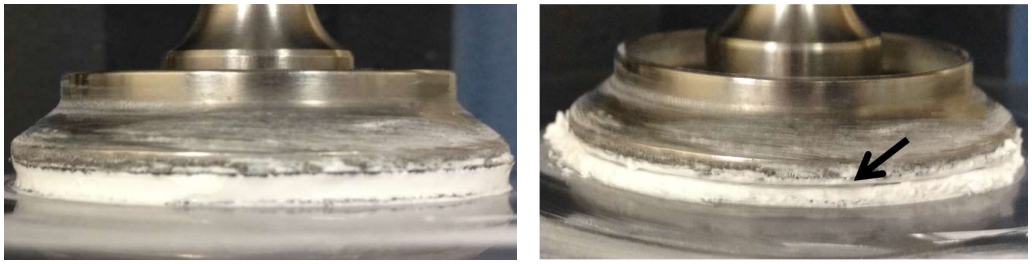


Fonte: elaborada pela autora.

Para todas as repetições da Figura 10-24, a curva de aceleração (0 a 60 s^{-1}) sempre é superior a curva de desaceleração (60 a 0 s^{-1}), característico de materiais tixotrópicos, na aceleração as partículas desaglomeram mais rapidamente do que reaglomeram na desaceleração. Observa-se que embora sejam repetições, as curvas são muito diferentes. Os valores de tensão na maior taxa (60 $^{s-1}$) são semelhantes entre 1 e 2 ou entre 3 e 4. Realizando o cálculo da tensão de escoamento pelo modelo reológico de Casson (equação 4.4) na curva de desaceleração. Calculou-se tensão

de escoamento médio de 218 Pa e desvio padrão alto de 85 Pa. A curva 1 praticamente não apresenta área de histerese, a curva de desaceleração e aceleração são coincidentes. No entanto a curva 3, apresenta grande área de histerese. Tal diferença pode ser devido à dificuldade de amostragem, uma vez que apenas uma pequena quantidade de material é coletada manualmente e/ou a problemas de perda de contato da suspensão com a geometria, conforme observado na Figura 10-25:

Figura 10-25 - Amostra de P1 51,2% conc. vol. Antes e após ensaio de rampa de taxa de cisalhamento na geometria de placas paralelas, detalhe para o desprendimento da amostra.



Antes do ensaio Após o ensaio

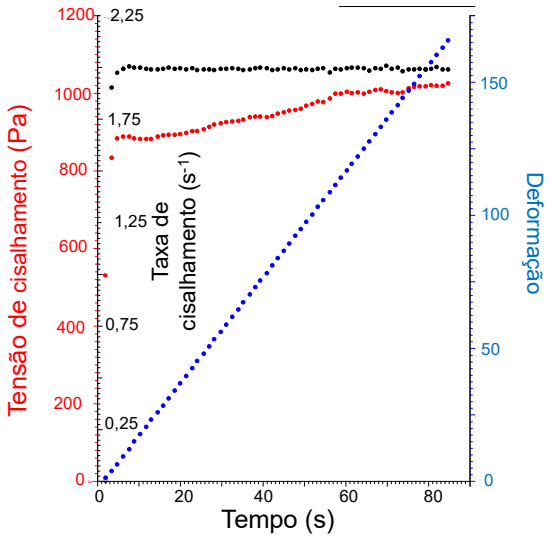
Fonte: elaborada pela autora.

Exploraram-se outros *gaps* (altura entre as placas: 500, 2000 e 3000 µm), porém comportamento semelhante foi observado. Em alguns ensaios com *gap* de 500 µm, o equipamento não apresentou torque suficiente para iniciar o movimento. Esse conjunto, placas paralelas e o ensaio de rampa de cisalhamento, não apresentou adequação ao material em estudo, devido à grande variação dos resultados e dificuldade de amostragem. O método foi abandonado.

10.3.1.2 **Fluxo – Ensaio de taxa de cisalhamento constante**

Prosseguiu a exploração dos métodos reológicos com ensaio de taxa de cisalhamento constante ou *stress growth*. Analisou-se amostra P1 concentração volumétrica 51,2%. O primeiro conjunto de testes foi feito com placas paralelas, com taxas de cisalhamentos constantes de 10 e 2 s^{-1}. O ensaio com 10 s^{-1} apresentou apenas pontos dispersos e com 2 s^{-1}, Figura 10-26, a tensão de cisalhamento (curva vermelha) apenas aumentou. A deformação aumenta linearmente e a taxa de cisalhamento atinge em 5 segundos o valor solicitado de 2 s^{-1}, semelhante ao esperado teoricamente, conforme Figura 5-4. Contudo, esperava-se que a curva de tensão apresentasse um pico, o que não aconteceu, possivelmente porque a estrutura da suspensão já foi quebrada, ultrapassando o valor da tensão de cisalhamento.

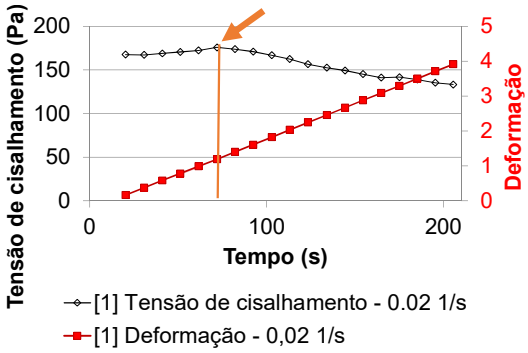
Figura 10-26 – Resposta do ensaio de taxa de cisalhamento constante para taxa de cisalhamento controlada de 2 s^{-1}.



Fonte: elaborada pela autora.

Suspeita-se que a taxa esteja elevada. Buscou-se realizar ensaios com geometria de cilindro concêntrico com rotor Vane. A amostra é a mesma, P1 com concentração volumétrica 51,2%. Ao se avaliar taxas de cisalhamento menores, espera-se que o material ainda esteja em sua região elástica e seja possível encontrar valores de tensão de escoamento. Com taxa 100 vezes menor de 0,02 s^{-1}, avaliou-se o valor de tensão de cisalhamento em 210 segundos, conforme Figura 10-27.

Figura 10-27 - Resposta do ensaio de taxa de cisalhamento constante para taxa de cisalhamento controlada de 0,02 s^{-1} em suspensão de P1 concentração volumétrica de 51,2% - rotor Vane.



Fonte: elaborada pela autora.

O equipamento atingiu e manteve a taxa de cisalhamento 0,02 s^{-1}. Nota-se um singelo pico da tensão, no valor de aproximadamente 170 Pa. Foi feito novo conjunto de

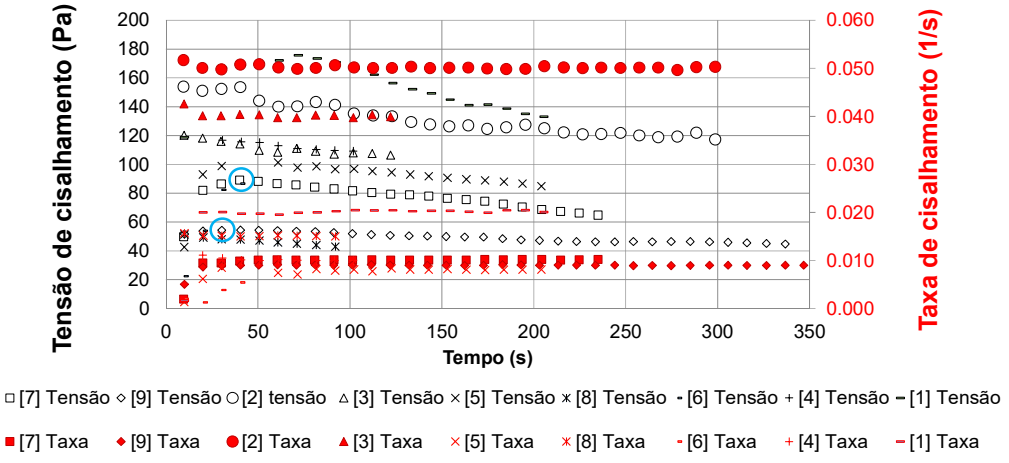
testes, diminuindo-se ainda mais o valor de taxa de cisalhamento, conforme apresentado na Tabela 10-8, de 0,005 a 0,5 s^{-1}. Para cada curva, é apresentada uma observação do ensaio.

Tabela 10-8 – Valores do ensaio de taxa de cisalhamento constante para as amostras de P1 51.2% conc. vol.

Amostra	Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Tempo de ensaio (s)	Observação
[2]	0,05	300	Tensão cai, valor alto da taxa
[3]	0,04	130	Tensão cai, valor alto da taxa
[4]	0,01	100	Tensão cai, valor alto da taxa
[5]	0,008	200	Dificuldade de manter a taxa e tensão cai
[6]	0,005	45	Embora a tensão cresça, poucos pontos foram lidos
[7]	0,01	250	Apresenta pico de tensão (89,2 Pa)
[8]	0,015	100	Tensão cai, valor alto da taxa
[9]	0,009	350	Apresenta pico de tensão (54,5 Pa)

A Figura 10-28 apresenta as curvas de tensão e taxa de cisalhamento em função do tempo dos 9 ensaios feitos, os picos das amostras [7] e [9] estão destacados,

Figura 10-28 - Resultados de ensaio de taxa de cisalhamento constante dos 9 ensaios realizados a suspensão de P1 51,2% conc. vol., valores de taxa de cisalhamento estão em vermelho e em preto, tensão. Os picos dos ensaios [7] e [9] estão destacados.

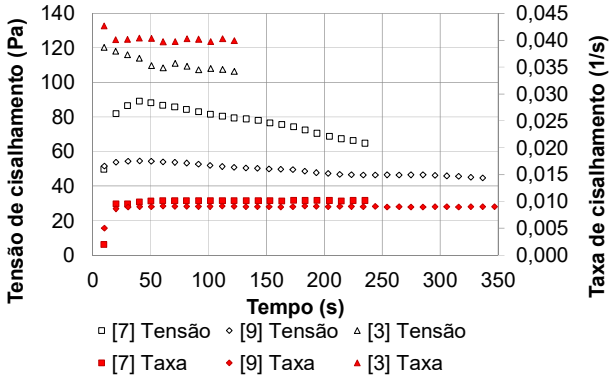


Fonte: elaborada pela autora.

Pelos resultados, observa-se que demora por volta de 30 segundos para que a taxa de cisalhamento seja atingida, para em seguida se manter no valor solicitado. Isso pode comprometer a análise dos dados e atribuição de um valor de tensão máxima.

Valores baixos de taxa de cisalhamento corresponderam a valores mais baixos de tensão (amostra 3). Ao aumentar a taxa de cisalhamento para atingir o valor solicitado, os valores de tensão também aumentaram, resultando num pico, que não necessariamente corresponde a tensão de cisalhamento (amostras 7 e 9). A Figura 10-29 apresenta os ensaios 3, 7 e 9 que destacam essas observações.

Figura 10-29 - Resultados do ensaio de taxa de cisalhamento constante das amostras [3], [7] e [9].



Fonte: elaborada pela autora.

Yang et al. (2014) estudaram propriedades reológicas de sedimentos naturais, de rio e lagos. Realizaram uma série de medidas, fluxo de rampa de taxa de cisalhamento, rampa de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento constante, variando de 0,1 a 100 s^{-1}. No caso dos ensaios com taxa de cisalhamento constante, para valores de taxa acima de 10 s^{-1}, tempos menores de 1 segundo foram necessários para a suspensão atingir o valor de tensão de escoamento, tornando o ensaio pouco confiáveis devido a limitação do equipamento. Quanto maior a taxa, mais altos foram os valores de tensão encontrados. Taxas de 0,1 s^{-1} apresentaram bom equilíbrio entre o valor da tensão e o tempo para atingir a tensão de escoamento (~25 segundos).

Rahman et al. (2017) realizaram ensaio de fluxo de taxa de cisalhamento constante para argamassas colantes com razão água/sólidos 0,7 em diversos tempos de hidratação. O ensaio apresentou taxa constante de 0,01 s^{-1} por 30 segundos. As curvas resultantes apresentaram formato esperado, aumento da tensão de cisalhamento até quebra da estrutura (pico) seguido de queda. As tensões de escoamento encontradas foram de 4 a 16 Pa, aumentando com o tempo devido a hidratação.

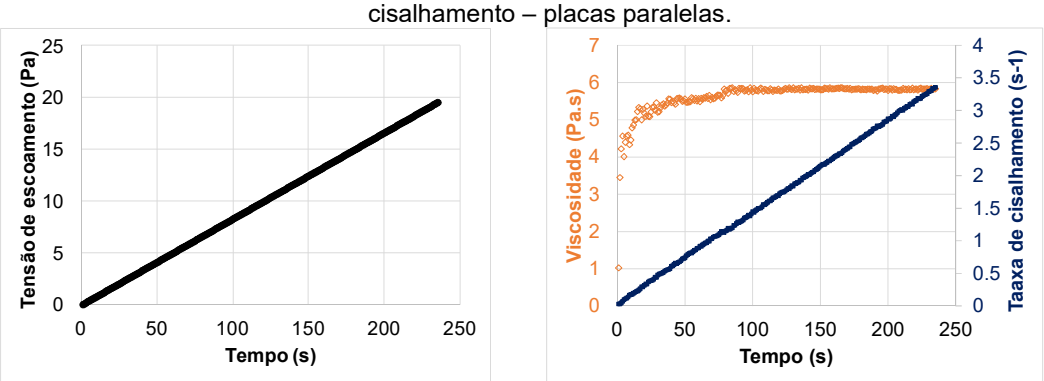
Dinkgreve et al. (2016) abordam a diversidade de métodos para medir o valor da tensão de escoamento. Procuram comparar diferentes métodos para tal utilizando reômetros convencionais. Utilizam materiais “bem-comportados”, ou seja, independentes do tempo de cisalhamento (não tixotrópicos), como géis (de cabelo e carbopol), emulsões de água e óleo estabilizadas e espuma para barbear. O ensaio de taxa de cisalhamento constante foi realizado a uma taxa de 0,01 s^{-1} durante 300 segundos. Observaram curvas nas quais houve aumento inicial de tensão com o aumento da deformação, característico de materiais elásticos ou viscoelásticos, seguido de uma transição para resposta de um fluido viscoso, no qual o valor da tensão permanece próximo de um valor constante.

Embora alguns autores obtiveram sucesso com essa técnica, possivelmente por se tratar de suspensão mais diluída ou menos complexas, no presente estudo, essa técnica não se mostrou adequada. Dentro do intervalo de medidas realizadas e na geometria utilizada, não foi possível atingir e manter o valor da taxa de cisalhamento proposta, o que interfere nos resultados. O método foi abandonado.

10.3.1.3 **Fluxo - Rampa de tensão de cisalhamento**

A exploração do método de rampa de tensão de cisalhamento, ou *stress ramp*, iniciou-se com a averiguação do controle de tensão por parte do equipamento. Analisou-se silicone 10.000 cSt (Daltomare) com geometria de placas paralelas. A tensão foi imposta de 0 a 25 Pa em 5 minutos. A Figura 10-30 apresenta os resultados obtidos da variável controlada tensão de cisalhamento (a) e das respostas obtidas de viscosidade e taxa de cisalhamento (b).

Figura 10-30 - Ensaio de rampa de tensão de cisalhamento para silicone 10.000 cSt (a) controle da tensão de cisalhamento com o tempo e (b) respostas monitoradas de viscosidade e taxa de cisalhamento – placas paralelas.



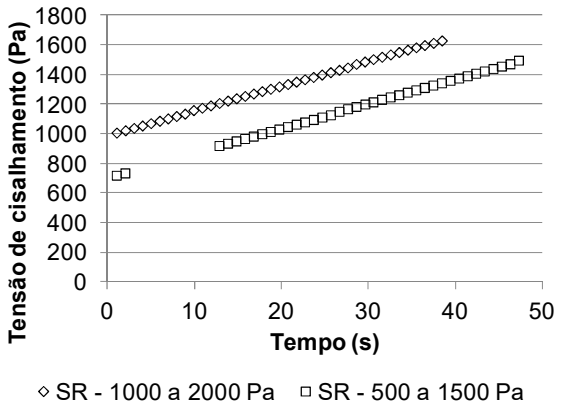
(a) (b)

Fonte: elaborada pela autora.

O ensaio foi abortado antes de completar os 5 minutos. Observa-se que o equipamento controla a tensão de cisalhamento na taxa que foi imposta. Em relação a resposta, constata-se que esse material não apresentou pico da viscosidade ou tampouco mudança da inclinação da curva da taxa de cisalhamento, portanto, esse material não apresenta tensão de escoamento, é um líquido newtoniano viscoso.

Constatando que o equipamento apresenta controle de tensão, iniciou-se a exploração desse método para suspensão de P1 51,2% de concentração volumétrica e mesma geometria. Nos primeiros ensaios escolheram-se medidas altas de tensão de cisalhamento inicial e intervalo de 1 minuto: de 500 a 1500 Pa e 1000 a 2000 Pa, ou seja, mesma taxa de 1000 Pa/min. A Figura 10-31 apresenta os valores lidos de tensão de cisalhamento nos dois ensaios, que é a variável de controle. Na legenda, SR significa *stress ramp* e os números se referem ao intervalo nominal das tensões.

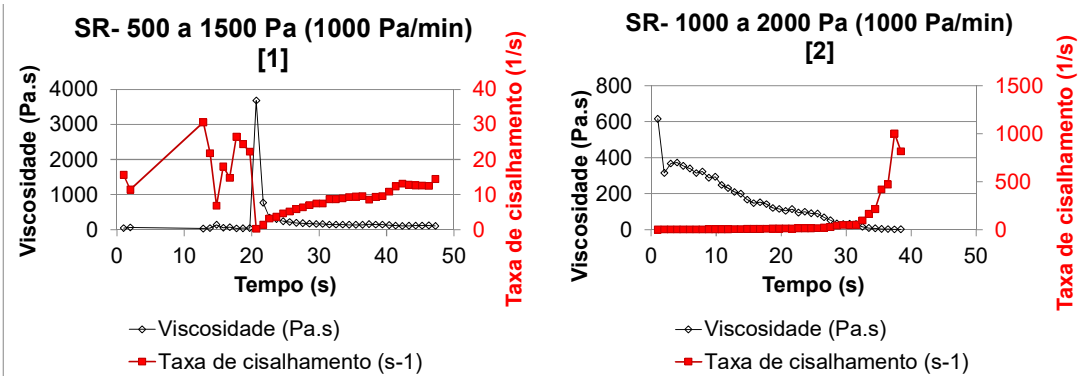
Figura 10-31 - Verificação do controle da variável tensão de cisalhamento durante ensaio de rampa de tensão de cisalhamento (*stress ramp – SR*) para suspensões de P1 com concentração volumétrica 51,2%– placas paralelas.



Fonte: elaborada pela autora.

Nota-se que as curvas são paralelas, logo, a taxa de aumento da tensão foi respeitada. A curva “SR-500 a 1500 Pa” (quadrado Figura 10-31) inicia em valores próximo de 500 Pa, como imposto pelo procedimento, mas há perda de valores inicias. A Figura 10-32 apresenta os resultados desses ensaios: viscosidade (preto) e taxa de cisalhamento (vermelho) em função do tempo. Os gráficos não estão na mesma escala.

Figura 10-32 - Resultados do ensaio de rampa de tensão de cisalhamento para suspensões de P1 com concentração volumétrica 51,2% a taxa de 1000 Pa/min [1] intervalo de 500 a 1500 Pa e [2] intervalo de 1000 a 2000 Pa. Os gráficos não se encontram na mesma escala – placas paralelas.



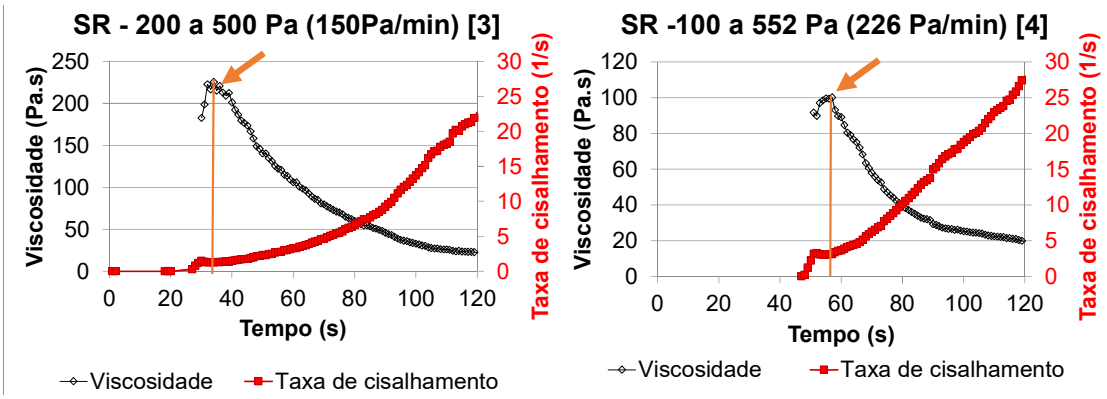
Fonte: elaborada pela autora.

Esperava-se um pico da viscosidade simultâneo a mudança da inclinação da taxa de cisalhamento, conforme Figura 5-5, no entanto não foi o que aconteceu. Os valores iniciais da taxa de cisalhamento para a amostra com tensão inicial de 500 Pa (Figura 10-32 [1]) estão dispersos e são valores altos. O aumento mais estável da taxa de cisalhamento corresponde com o pico da viscosidade, na tensão de 1000 Pa. No segundo caso (Figura 10-32 [2]), no qual o valor de tensão inicial é 1000 Pa, o possível pico da viscosidade não é correspondente ao aumento da taxa de cisalhamento. Como os valores de viscosidade são mais baixos que o outro ensaio com menor tensão inicial, é possível que a estrutura já tenha sido rompida logo no início, o material foi solicitado acima da tensão de escoamento. Não faz sentido inferir um valor de tensão de escoamento nesse caso. Explorou-se outra geometria, aquela requerida para o Método de Vane. Pretende-se explorar valores menores de tensão de cisalhamento inicial e taxas mais brandas de aumento da tensão, devido as inconsistências encontradas anteriormente.

Para começo do segundo conjunto de ensaios, com rotor tipo Vane, foram feitos dois ensaios, um com tensão iniciando a 200 Pa e outro a 100 Pa, com aumento de 150 Pa/min e 226 Pa/min respectivamente. Embora imposto tensões iniciais de 200 e 100 Pa, apenas pontos acima de 270 Pa foram controlados pelo equipamento. Anteriores a esse tempo, são encontrados valores muito altos de viscosidade (na ordem de 10^5 Pa.s), e muito baixos de taxa de cisalhamento (na ordem de 10^{-3} s^{-1}), provavelmente porque o sistema não iniciou o movimento. A Figura 10-33 apresenta apenas os resultados para esses dois ensaios, optou-se por mostrar valores de

viscosidade e taxa com sentido físico, ou seja, a partir dos valores medidos a partir da tensão 270 Pa.

Figura 10-33 – Respostas do ensaio de rampa de tensão de cisalhamento para amostra de P1 com concentração volumétrica 51,2% e pelo método de Vane. Os valores da variação da tensão e taxa, estão indicadas em cada gráfico, cujas escalas são diferentes.



Fonte: elaborada pela autora

A tensão de escoamento considerada foi aquela quando há pico da viscosidade e simultânea mudança na inclinação da taxa de cisalhamento, correspondente a quebra da estrutura, 285 Pa e 305 Pa respectivamente para as amostras [3] e [4]. Os valores não são idênticos, mas são próximos, uma vez que se trata do mesmo material.

Para averiguar se a tensão de solicitação inicialmente é maior que a tensão de escoamento, tentou-se iniciar esse ensaio com tensão 0 Pa, porém, o equipamento não iniciou o movimento e o ensaio foi interrompido.

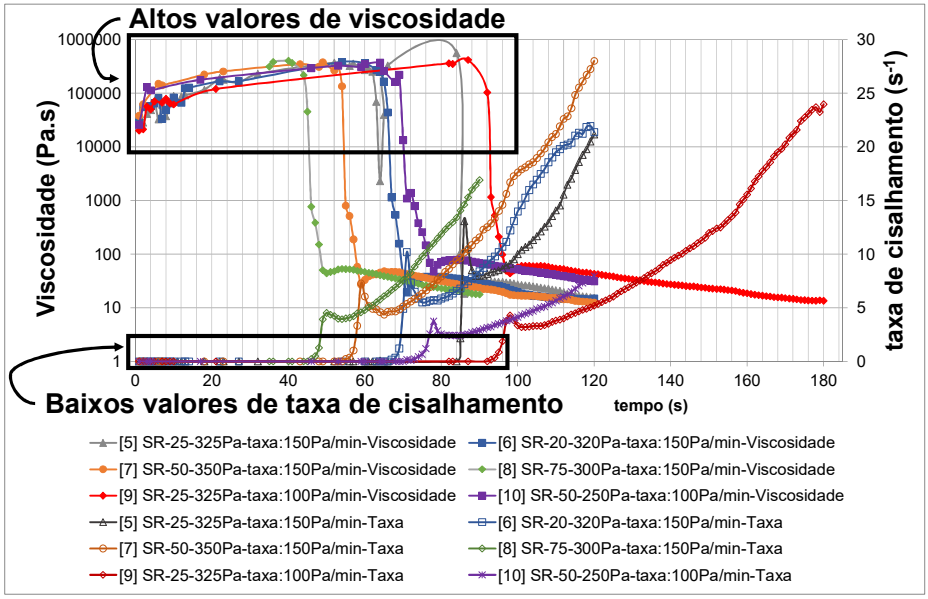
Outro conjunto estudado, explorou valores baixos de tensão inicial, de 25 a 85 Pa, e taxas de 150, 100, 75 e 50 Pa/min. Os ensaios com taxa de 50 e 75 Pa/min não iniciaram o movimento. Na taxa de 100 Pa/min, apenas o ensaio com valor inicial de tensão de 25 Pa foi realizado com sucesso. A Tabela 10-9 apresenta informações dos 6 ensaios de ensaio de tensão de cisalhamento que foram favoráveis. É informada tensão inicial e final, tempo de ensaio e taxa de aumento da tensão.

Tabela 10-9 – Informações sobre terceiro conjunto de ensaios de rampa de tensão de cisalhamento para suspensões de P1 com 51,2% de concentração volumétrica.

Ensaios	Tensão (Pa)		Tempo (min)	Taxa (Pa/min)
	Inicial	Final		
[5]	25	325	2	150
[6]	20	320	2	150
[7]	50	350	2	150
[8]	75	300	1,5	150
[9]	25	325	3	100
[10]	50	250	2	100

A Figura 10-34 apresenta os dados brutos coletados de viscosidade e taxa de cisalhamento para essas 6 amostras, apenas para visualização. Percebe-se valores muito baixos de taxa de cisalhamento e muitos altos de viscosidade no início de cada ensaio, indicando que o movimento ainda não foi iniciado.

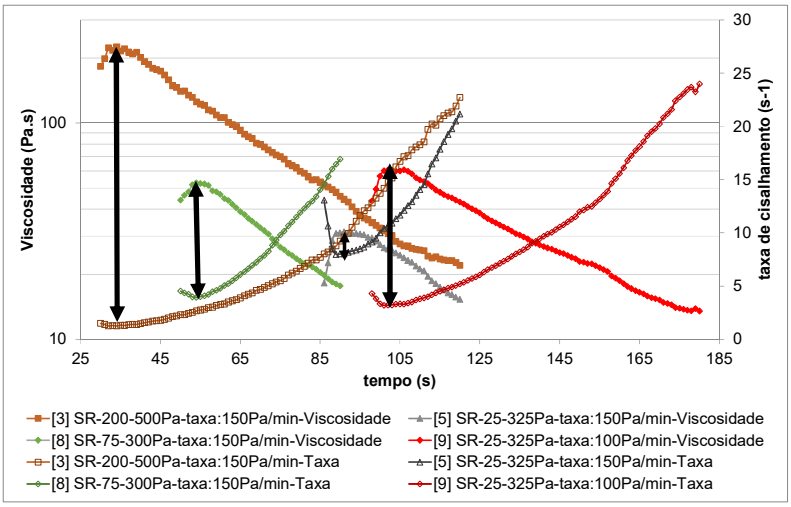
Figura 10-34 – Dados brutos de 6 ensaios de rampa de tensão de cisalhamento para amostra de P1 com concentração volumétrica 51,2% e pelo método de Vane. Os ensaios se diferenciam quanto a tensão inicial e taxa de aumento da tensão (indicados na legenda).



Fonte: elaborada pela autora.

Excluindo esses valores iniciais, cada curva apresenta um pico de viscosidade correspondente a mudança de inclinação da curva de taxa de cisalhamento, conforme indicado pelas flechas na Figura 10-35. São apresentados apenas os ensaios 3, 5, 8 e 9, para facilidade de visualização

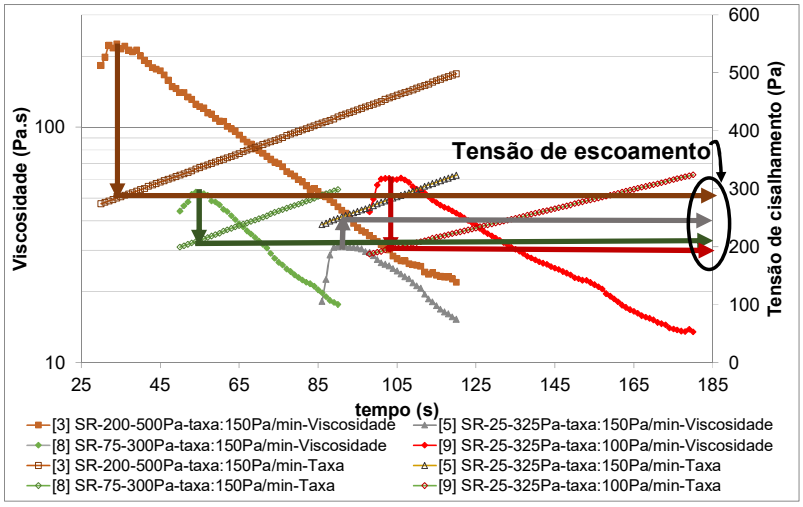
Figura 10-35 – Análise do ensaio de rampa de tensão de cisalhamento, após exclusão dos valores inicias de viscosidade e taxa de cisalhamento, cada pico de viscosidade corresponde a mudança da taxa de cisalhamento, conforme indicado pelas flechas para os ensaios 3, 5, 8 e 9.



Fonte: elaborada pela autora.

Para cada ensaio, de 3 a 10, foi possível encontrar o valor de tensão de escoamento. Ela corresponde a tensão no momento do pico da viscosidade, encontrado como mostrado na Figura 10-36, apenas para os ensaios 3, 5, 8 e 9 por facilidade de visualização.

Figura 10-36 - Análise do ensaio de rampa de tensão de cisalhamento, após exclusão dos valores inicias de viscosidade e taxa de cisalhamento, encontro da tensão de cisalhamento que é a tensão correspondente ao pico de viscosidade, conforme indicado pelas flechas para os ensaios 3, 5, 8 e 9.



Fonte: elaborada pela autora.

Para todos os ensaios de 3 a 10, apresentados nessa sessão, encontrou-se o valor da tensão de cisalhamento, apresentadas na Tabela 10-10, juntamente com valores de viscosidade e de taxa de cisalhamento nesse momento.

Tabela 10-10 – Valores do ensaio de rampa de tensão de cisalhamento para as amostras de 3 a 10 (P1 51.2% conc. vol.): taxa de aumento da tensão, valor do pico da viscosidade, taxa e tensão de cisalhamento correspondentes do pico.

Amostra	Taxa (Pa/min)	Pico de viscosidade (Pa.s)	Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Tensão de cisalhamento (Pa)
[3] SR-200-500Pa	150	218	1,3	286
[4] SR-100-552Pa	226	99	3,1	305
[5] SR-25-325Pa	150	31	8,0	251
[6] SR-20-320Pa	150	38	5,5	209
[7] SR-50-350Pa	150	49	4,3	187
[8] SR-75-300Pa	150	53	4,0	209
[9] SR-25-325Pa	100	60	3,2	195
[10] SR-20-220Pa	100	79	2,4	190

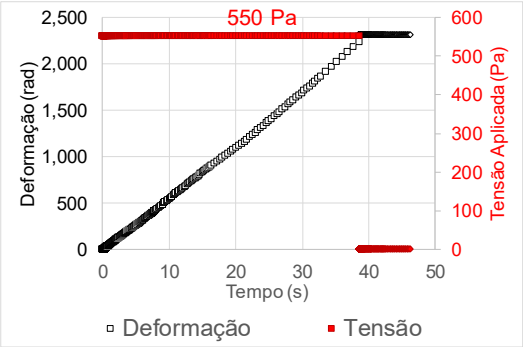
Nota-se que os valores de tensão são próximos, variam de 187 a 305 Pa, média de 230 Pa e desvio padrão de 46 Pa. Quanto maior a taxa de aumento da tensão, maior a tensão de cisalhamento encontrada. Por se tratar da mesma suspensão, esperava-se que os valores de tensão de cisalhamento no pico para mesma taxa fossem constantes, embora os valores próximos, as diferenças podem ser devido às diferentes tensões de cisalhamento iniciais.

Rahman et al. (2017) discutem sobre as diferentes técnicas de calcular a tensão de escoamento, pois pretendem medir esse valor para argamassa colante. A argamassa de estudo, numa razão água/sólidos alta de 0,7, apresenta, para o ensaio de rampa de tensão de cisalhamento, curva de viscosidade versus tensão de cisalhamento com formato semelhante ao presente estudo, com um pico de viscosidade, correspondente a quebra da estrutura. A variação da tensão é menor, de 0,001 a 15 Pa numa taxa de 0,2 Pa/s ou 12 Pa/min, pois a suspensão é mais diluída. Conclui-se que esse ensaio se apresentou satisfatório para medida de tensão de escoamento estático, mas deve-se atentar para manter a taxa de aumento da tensão de cisalhamento e a tensão inicial constantes caso o objetivo for alterar uma característica da suspensão para comparação, como acréscimo de aditivo ou concentração volumétrica.

10.3.1.4 **Fluência e Recuperação**

A suspensão de P1 51,2% em concentração volumétrica também foi estudada pelo método de fluência e recuperação, ou *creep recovery*. Utilizou-se diretamente a geometria tipo Vane. Iniciou-se aplicando tensão de 550 Pa por 40 segundos, conforme Figura 10-37.

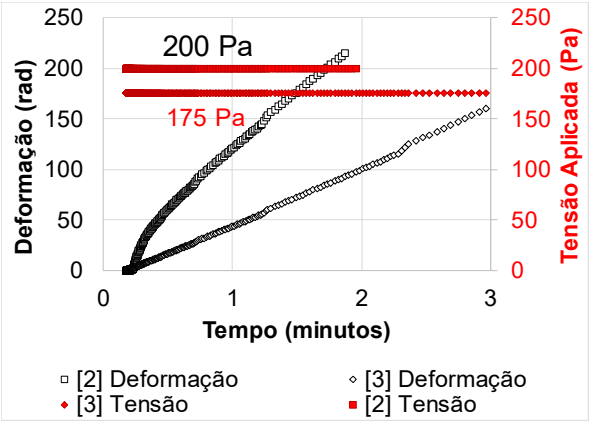
Figura 10-37 - Ensaio de fluência e recuperação para suspensão de P1 com 51,2% de concentração volumétrica. Tensão aplicada de 550 Pa



Fonte: elaborada pela autora.

Percebe-se que, mesmo com pouco tempo de ensaio, a deformação do material é típica de um fluido viscoso: deformação crescente com o tempo, valores altos de deformações e após a retirada da tensão, a deformação é mantida, não recuperando a deformação imposta. Possivelmente a tensão está muito alta e o material rompeu sua estrutura e já está escoando. Realizaram-se assim ensaios com menores tensões e maiores tempos, a fim de avaliar o material durante sua transição de comportamento elástico para viscoso. A Figura 10-38 apresenta os resultados de ensaios feitos com tensões impostas de 200 e 175 Pa, por 2 e 3 minutos, respectivamente. Apenas são mostradas as etapas de fluência, por facilidade de visualização.

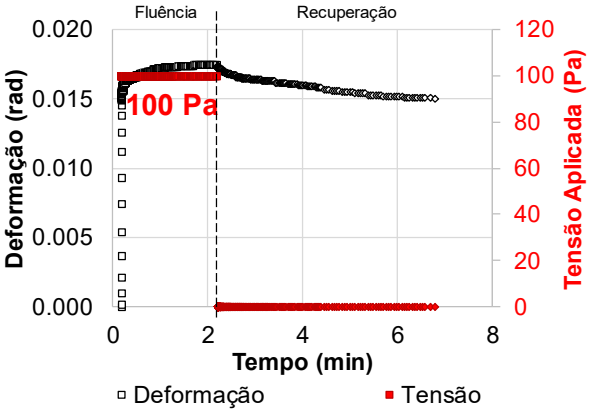
Figura 10-38 – Resultado do ensaio apenas da etapa de fluência: tensões de 200 e 175 Pa aplicadas em P1 (51,2% conc. vol.).



Fonte: elaborada pela autora.

Percebe-se que a deformação diminuiu, mas ainda apresenta comportamento majoritariamente viscoso. Optou-se por diminuir ainda mais o valor de tensão. Realizou-se ensaio a 100 Pa por 2 minutos e recuperação de 4 min, conforme Figura 10-39.

Figura 10-39 - – Ensaio de fluência e recuperação para suspensão de P1 (51,2%) a tensão de 100 Pa, apresentando comportamento viscoelástico.



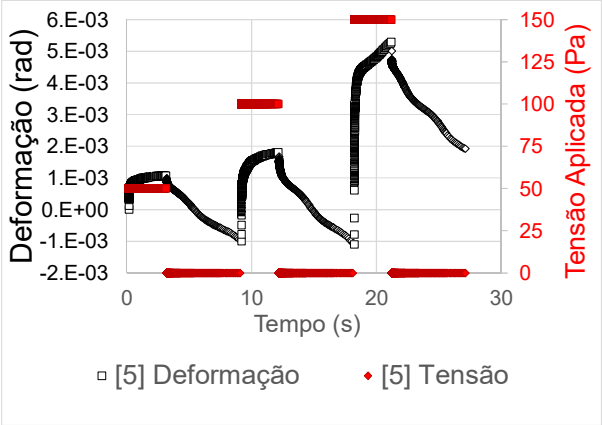
Fonte: elaborada pela autora.

Nota-se que o comportamento nessa tensão é de material viscoelástico. Durante a etapa de recuperação parte da deformação é recuperada como um sólido elástico e parte mantém a deformação, como líquido viscoso.

Explorou-se um ensaio múltiplo de fluência e recuperação, apresentado na Figura 10-40. Escolheram-se tensões de 50, 100 e 150 Pa, ou seja, abaixo, igual e acima do

ensaio anterior, e tempos de 3 e 6 minutos para fluência e recuperação respectivamente, na tentativa de estimar a tensão de escoamento.

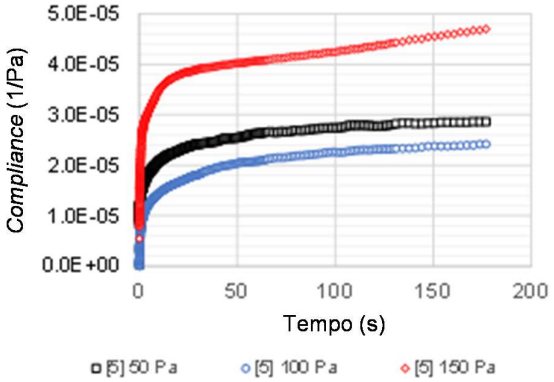
Figura 10-40 - Resultado de múltiplos ensaios de fluência e recuperação para suspensão de P1 (51,2% conc. vol.): 50, 100 e 150 Pa.



Fonte: elaborada pela autora.

Nota-se que em todas as tensões houve comportamento viscoelástico, deformações medida foram pequenas e o intervalo de tempo de fluência e recuperação parecem adequados. No entanto, diferente do esperado, foram aquisitados valores negativos de deformação. Segundo Soenen et al. (2013) tal comportamento se refere ao aumento da deformação quando as cargas de tensão já foram retiradas. Esse erro pode acontecer devido a limitação do reômetro para retirar a carga ou problemas para correção da inércia. Ainda assim, calculou-se os valores de *compliance* na etapa de fluência (razão entre a deformação e a tensão) para esse ensaio múltiplo, conforme Figura 10-41.

Figura 10-41 - Valores de *compliance* da etapa de fluência para o ensaio múltiplo, valores de tensão de 50, 100 e 150 Pa para suspensão de P1 51,2% conc. vol.



Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que para 50 e 100 Pa as curvas de *compliance* estão mais próximas e a curva de 150 Pa é maior. Como as 3 curvas estão na mesma ordem de grandeza, logo pode-se estimar tensão de escoamento seja maior que 150 Pa.

Rahman et al. (2017) realizaram ensaio de fluência e recuperação para argamassas colantes com razão água/sólidos 0,7 em diversos tempos de hidratação. A etapa de fluência teve duração de 10 minutos. As tensões impostas foram de 0,2 a 8 Pa. Consideram que a principal mudança da viscosidade está entre as tensões 5 e 6,5 Pa, contudo não é uma medida exata.

Dinkgreve et al. (2016) abordam a diversidade de métodos para medir o valor da tensão de escoamento, dentre eles o teste de fluência e recuperação, para géis, emulsões e espuma. A etapa de fluência teve duração de 10 minutos. As tensões variam de 17 a 75 Pa. Avaliando-se as curvas de *compliance*, o intervalo da tensão de escoamento foi aquele no qual houve mudança na ordem de grandeza.

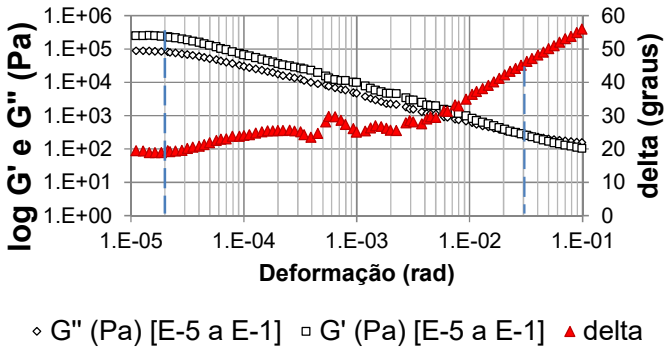
O ensaio de fluência e recuperação mostrou-se adequado para avaliar propriedades reológicas de materiais viscoelásticos. Próximos ensaios podem ser feitos com maiores tempos da etapa de fluência, conforme observado em estudos da literatura, e ensaios múltiplos com mais valores de tensões aplicadas.

10.3.1.5 **Oscilatórios**

Iniciaram-se os ensaios oscilatórios para suspensão de P1 com 51,2% em concentração volumétrica com geometria placa paralelas. O ensaio realizado foi o de

deformação (*strain sweep*) para determinar a deformação crítica. O ensaio foi feito na frequência de 0,1 Hz, conforme Figura 10-42.

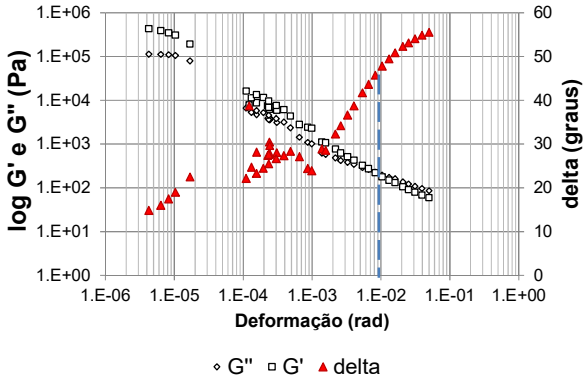
Figura 10-42 - Resposta do ensaio oscilatório de deformação (10^{-5} a 10^{-1} rad) a frequência 0,1 Hz para suspensão de P1 (51,2% conc. vol.) – placas paralelas



Fonte: elaborada pela autora.

Para valores muito pequenos de deformação, na frequência 0,1 Hz, observa-se que os valores de G' (módulo de armazenamento ou módulo elástico) e G" (componente viscosa ou módulo de perda) são lineares e paralelos, correspondente a região de viscoelasticidade linear. Por volta da deformação de 2 10^{-5} rad, as curvas começam a cair. Já por volta da deformação 0,03 rad há o cruzamento dos valores de G' e G", correspondente ao ângulo delta de 45º. A região de viscoelasticidade linear está abaixo de 2 10^{-5} rad e a zona de tensão de escoamento está entre 2 10^{-5} e 0,03 rad. O ensaio demorou cerca de 2 horas. Realizou-se um segundo ensaio oscilatório de deformação, com geometria de placas paralelas, porém com frequência de 1 Hz para ser mais rápido, visto na Figura 10-43.

Figura 10-43 - Resposta do ensaio oscilatório de deformação (3.10^{-6} a 4.10^{-1} rad) a frequência 1Hz para suspensão de P1 (51,2% conc. vol.) – placas paralelas

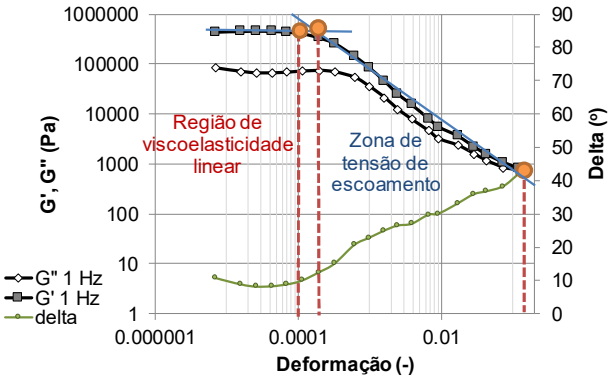


Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que o comportamento é semelhante, embora muitos dados foram perdidos durante o ensaio, a região de viscoelasticidade quase não foi medida, corresponde a um valor abaixo de 4.10^{-6} rad, menor que a anteriormente. O cruzamento das curvas de G' e G" acontece na deformação 10^{-2} rad. Nota-se que a frequência é um parâmetro que deve ser definido, uma vez que foram observados valores diferentes de deformação em diferentes frequências. Esse ensaio demora por volta de 30 minutos para ser completado.

Devido à perda de alguns valores lidos pelo equipamento e alto tempo de análise, optou-se por mudar a geometria para cilindro concêntrico com rotor Vane. Realizou-se ensaio oscilatório de deformação com frequência de 1 Hz, conforme Figura 10-44, para uma suspensão menos concentrada de P1 de 50%.

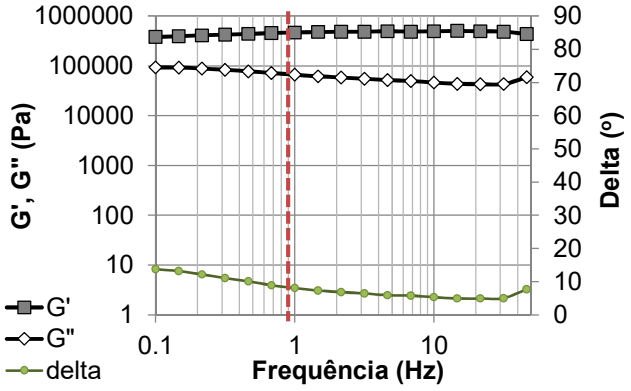
Figura 10-44 - Resposta do ensaio oscilatório de deformação, frequência 1 Hz para suspensão de P1 (50% conc. vol.) – método Vane.



Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que não foram perdidas medidas durante o ensaio, a duração foi de menos de 2 minutos e está clara uma região de viscoelasticidade linear, diferente do anterior. A deformação crítica que delimita a região de viscoelasticidade linear foi de 0,01%. Calculando a porcentagem de amplitude pelo método anterior de placas paralelas na mesma frequência, segundo Equação 5.8, tem-se 0,008%. O cruzamento de G' e G" acontece na amplitude 2%, enquanto para o ensaio anterior em 20%. Para avaliar o valor da frequência utilizada, foi realizada ensaio oscilatório de frequência na deformação crítica de 0,01%, conforme Figura 10-45.

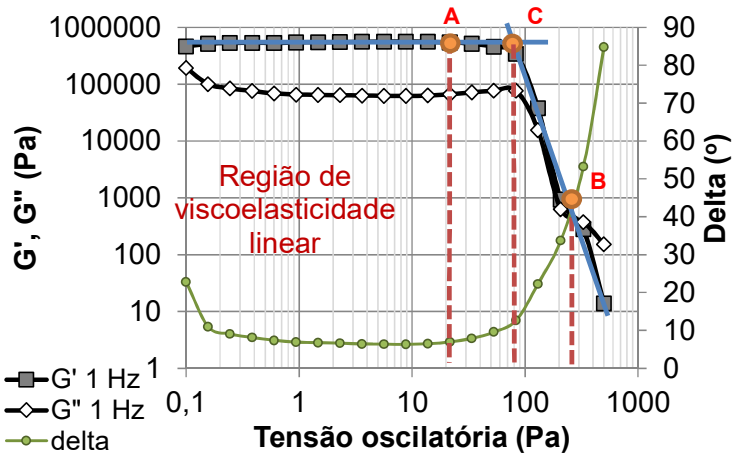
Figura 10-45 - Resposta do ensaio oscilatório de frequência, deformação de 0,01% para suspensão de P1 (50% conc. vol.) – método Vane



Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que para as frequências medidas de 0,1 a 10 Hz o valor de G' é sempre superior a G" e são horizontais (ângulo delta <10º), indicando que a estrutura não foi quebrada. Assim sendo, a frequência 1 Hz é satisfatória. O ensaio demorou menos de 3 minutos. Com o valor de frequência definido, realizou-se o ensaio oscilatório de tensão, de 0,1 a 500 Pa uma vez que os ensaios anteriores indicaram uma tensão de escoamento entre 50 a 350 Pa, conforme Figura 10-46.

Figura 10-46 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão, frequência 1 Hz para suspensão de P1 (50% conc. vol.) – método Vane.



Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que o comportamento foi como esperado, conforme exemplo da Figura 5-10, para baixas tensões G' é superior a G", horizontais e paralelos. A tensão de 20 Pa, as curvas deixam de ser horizontais, delimitando a região de viscoelasticidade linear, indicado ponto A na Figura 10-46. Na tensão de ~300 Pa, ocorre a igualdade dos valores de G' e G", as contribuições elástica e viscosa são praticamente iguais, conforme ponto B. Já o ponto C indica outro possível valor de tensão de escoamento, encontro das duas retas que representam o comportamento da porção anterior e posterior da curva de G', no valor de 80 Pa.

Mikanovic e Jolicoeur (2008) estudaram a influência de dispersantes a base de naftaleno e acrilato nas propriedades reológicas e de estabilidade elétrica de cimento e carbonato de cálcio. Com razão água/sólidos (massa) de 0,5 da suspensão de carbonato de cálcio e pH próximo de 10, realizaram ensaios oscilatórios de tensão de 0,1 a 10 Pa a frequência de 1 Hz, encontraram valor de tensão de escoamento de ~5 Pa, quando G'=G". Esse valor é menor do que a região encontrada, 300 Pa, porque a amostra é mais diluída. A suspensão de carbonato de cálcio com concentração volumétrica 50% apresenta relação água/sólidos em massa de 0,36.

Kugge e Daicic (2004) estudaram suspensões concentradas de carbonato de cálcio a respeito à ação de aditivo dispersante e a base de celulósico, investigaram a relação da viscosidade com a concentração volumétrica. Utilizaram ensaios oscilatórios de

deformação na geometria para investigar o comportamento viscoelástico das suspensões. Para concentração volumétrica de 0,44 e sem aditivo, a suspensão de carbonato de cálcio apresentou deformação crítica de 4% na frequência 5 Hz.

Dinkgreve et al. (2016) abordam a diversidade de métodos para medir o valor da tensão de escoamento, dentre eles o teste oscilatório de deformação e tensão, para géis, emulsões e espuma. Encontraram de tensão pelo método do ponto C (Figura 5-10), encontro das duas retas que representam o comportamento da porção anterior e posterior da curva de G'. Quanto maior a concentração maiores valores de tensão foram medidos.

Esse método mostrou-se adequado, embora apresente certa ambiguidade ao determinar os valores de tensão pelo encontro das curvas, pelos diferentes métodos A, B e C. Os valores de tensão de escoamento determinados pelo encontro dos valores de G' e G" não devem ser considerados válidos, pois foi observado um aumento do valor de G" antes desse encontro, pois para que G" aumente o material já deve ter escoado.

10.3.1.6 **Escolha do conjunto geometria-método**

Foram estudados para duas geometrias, placas paralelas e rotor vane que respeita as dimensões do método de Vane, 5 ensaios reológicos para suspensão concentradas de P1 (50% ou 51,2% conc. vol.): rampa de taxa de cisalhamento, taxa de cisalhamento constante, rampa de tensão de cisalhamento, fluência e recuperação e oscilatório (deformação, frequência e tensão).

Os resultados do ensaio de fluxo de rampa de taxa de cisalhamento na geometria de placas paralelas se mostraram muito dispersos para repetições amostradas de uma mesma suspensão. A tensão de escoamento medida variou de 124 a 315 Pa. Desconsiderou-se prosseguir com tal método de ensaio.

Já os resultados dos ensaios de fluxo de taxa de cisalhamento constante não foram conclusivos, pois em muitas vezes não foi possível manter a taxa de cisalhamento constante nas duas geometrias. Os poucos ensaios que foram completados de forma favorável apresentaram tensão de escoamento entre 50 a 90 Pa. Desconsiderou-se prosseguir com tal método de ensaio.

Os ensaios de fluxo de rampa de tensão de cisalhamento foram mais simples, rápidos e comportamento mais próximo do esperado pela literatura. No caso dos ensaios realizados na geometria do método de Vane, encontrou-se valores próximos de tensão de escoamento para diferentes tensões iniciais e taxas de aumento de tensão, contudo muitos dos ensaios realizados não iniciaram. Observou-se dependência entre a taxa de tensão e o valor de tensão de escoamento encontrado, sugerindo que ao se mudar a suspensão com alguma adição, pode haver a necessidade de mudar de taxa dificultando a comparação de resultados. A tensão de escoamento medido variou de 187 a 305 Pa, média de 230 Pa. Quanto maior a taxa de aumento da tensão, maior a tensão de cisalhamento encontrada. É um método novo para ensaios de suspensões na área de cimentícios e mostrou-se promissor, no entanto optou-se por trabalhar com outros métodos reológicos, embora poderiam ser feitos mais ensaios para estudar as melhores faixas de taxa e tensão inicial.

Os ensaios de fluência e recuperação realizados mostraram-se satisfatórios, foi possível calcular com facilidade valores de *compliance* e inferir que a tensão está acima de 150 Pa. Os próximos ensaios devem ser feitos com maiores intervalos de tempo, tanto na etapa de fluência quanto de recuperação, o que demandará mais tempo de ensaio.

Os ensaios oscilatórios mostraram-se satisfatórios, foi possível encontrar a região de viscoelasticidade linear pelos ensaios de tensão e deformação. A frequência utilizada de 1 Hz mostrou-se adequada. O ensaio oscilatório de tensão é rápido, embora com certa ambiguidade para o valor exato de tensão de escoamento, é possível definir uma zona de transição do comportamento elástico para o viscoso. Encontrou-se valores de tensão entre 80-300 Pa (método B e C) para suspensão com concentração volumétrica de 50%, um pouco menor que as anteriores de 51,2%.

Observa-se que a tensão de escoamento não é um valor único, depende do método e critério utilizado (MØLLER; FALL; BONN, 2009; RAHMAN et al., 2017). A escolha do método deve ser feita levando em consideração o propósito da suspensão, por exemplo, a suspensão analisada será comparada ao uso em bomba, estático, injetável, mistura, entre outros. As a medidas de tensão de escoamento estático, quando o material estava em repouso antes da medida, ou dinâmico, quando o

material foi submetido ao cisalhamento e encontra-se no estado de completa quebra da estrutura.

Pelo caráter geral de exploração da presente dissertação, optou-se por prosseguir os ensaios com o método oscilatório de tensão, pelo baixo tempo de ensaio, por volta de 2-3 minutos, e apresentar a possiblidade de analisar os materiais em uma faixa de transição do comportamento elástico para o viscoso (zona de tensão de escoamento).

10.3.2 Segunda Etapa: Análise reológica

A segunda etapa consiste, com o ensaio oscilatório de tensão na frequência 1 Hz, que já havia se mostrado satisfatória, avaliar a influência dos aditivos. Utilizou-se geometria tipo vane seguindo dimensões do método de Vane (item 5.3), reômetro HAAKE MARS 60. Foram estudadas duas concentrações volumétricas de carbonato de cálcio, 50 e 55%, e pelo menos duas concentrações de aditivos. As concentrações de aditivos foram escolhidas com auxílio do ensaio de potencial zeta, item 10.2.1.3.

No caso do Profine 1 (P1), tanto para ADVA 527 quanto para Melflux 2651F, as concentrações escolhidas 0,025% e 0,1% encontram-se próximas do valor nulo da mobilidade eletroforética, onde haveria menor ação repulsiva pelas forças eletrostáticas. A concentração 0,025% ainda apresenta mobilidade positiva enquanto 0,1% já apresenta valor negativo. Estudou-se também ambos os aditivos na concentração 0,2%, no qual a mobilidade já é negativa e não apresenta significativo ganho se maiores concentrações forem escolhidas. Ainda assim, apenas no caso do Melflux 2651F, foi realizado ensaio com 0,4%, no qual o valor de mobilidade já não altera seu valor com o acréscimo de aditivo. No caso do etilenoglicol, não foram observados ganhos de mobilidade nas concentrações estudadas, dessa forma foram escolhidos valores iguais aos anteriores. Esses valores podem ser melhor visualizados na Figura 10-11.

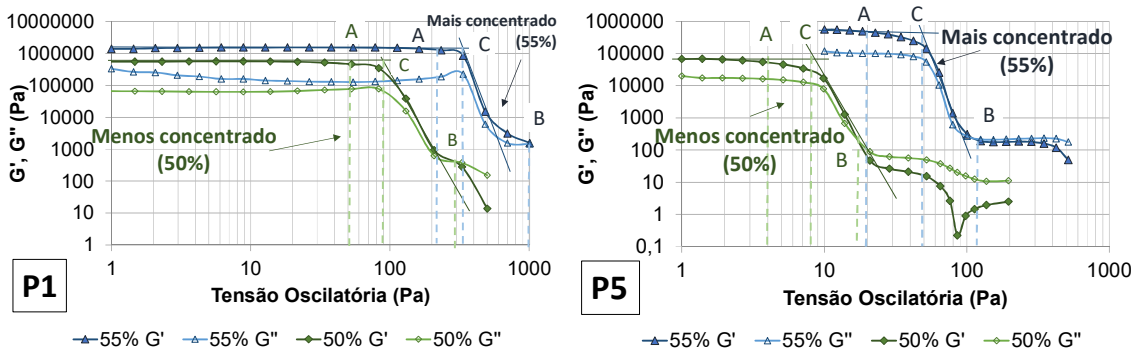
No caso do Procarb 5 (P5), tanto para Melflux 2651F e ADVA 527, foram escolhidas três concentrações 0,025%, 0,1% e 0,2%. A concentração de 0,025% corresponde a valores próximos da mobilidade nula. O valor da concentração é menor possivelmente porque a área específica do P5 é menor que para P1, cerca de três vezes menor. Na concentração de 0,1%, já não é observado grande ganho de mobilidade e para 0,2%,

o valor de mobilidade já é constante e independe do acréscimo de mais aditivo. No caso do etilenoglicol, não foram observados ganhos de mobilidade, dessa forma, foram escolhidos valores iguais aos anteriores. Esses valores podem ser melhor visualizados na Figura 10-11.

10.3.2.1 Concentração volumétrica

Foram estudadas duas concentrações volumétricas de P1 e P5, 50 e 55%, pelo ensaio oscilatório de tensão, conforme apresentado na Figura 10-47.

Figura 10-47 – Resposta do ensaio oscilatório de tensão quanto a diferença de concentração volumétrica, 50 e 55%, para P1 e P5. Nos gráficos são indicadas as 3 possíveis formas de medir a tensão de escoamento (A, B e C).



Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que o método foi sensível a diferença de concentração para os dois pós. O aumento da concentração resulta em maiores valores de G' e G", conforme outros autores observaram (DINKGREVE et al., 2016; KUGGE; VANDERHOEK; BOUSFIELD, 2011). O aumento da concentração também altera a região de viscoelasticidade linear (pontos A), no caso de P1, a queda inicial da curva de G' é observada a ~50 Pa a concentração volumétrica de 50% e a ~230Pa, a 55%. Para P5, essa diferença também ocorre, de ~4 Pa para ~25 Pa.

Para o cálculo da tensão de escoamento, além do ponto A, pode-se escolher o ponto B, valor no qual o módulo elástico (G') tem valor igual ao módulo de perda (G''), ou o ponto C, representado pelo encontro das retas que representam o comportamento antes e depois da quebra da estrutura. É observado um pequeno aumento do valor de G", antes da queda e encontro com G' na concentração 55% para P1. O fato de G" crescer significa que o material escoou (DINKGREVE et al., 2016). Optou-se por

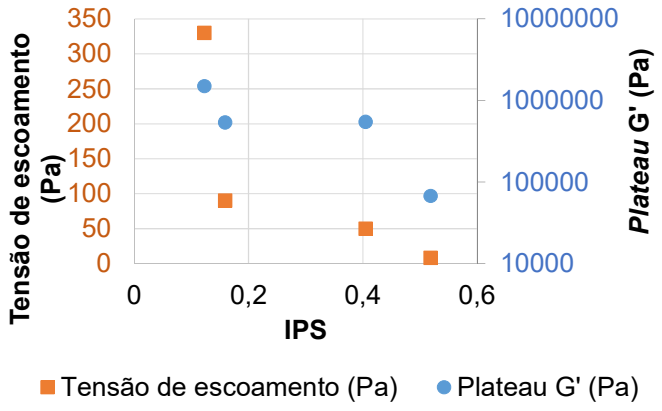
priorizar o método C e descartar o método B. A Tabela 10-11 apresenta os valores de tensão de escoamento medido pelo método C, valores do *plateau* de G' (região inicial da curva no qual G' e G" são constantes e a componente elástica, G', é maior que a viscosa, G") e o valor de IPS (distância média de separação entre as partículas) para cada concentração volumétrica.

Tabela 10-11 – Valores de tensão de escoamento calculada pelo método C (Pa) e IPS (µm) do ensaio oscilatório de tensão para P1 e P5 em duas concentrações, 50 e 55%.

	Profine 1		Procarb 5	
Concentração volumétrica	50%	55%	50%	55%
Tensão de escoamento (Pa)	90	330	8	50
Plateau de G' (Pa)	$6{,}4.10^4$	$1{,}8.10^5$	$1{,}8.10^4$	$1{,}1.10^5$
IPS (µm)	0,159	0,123	0,519	0,405

Assim como para a tensão de escoamento, o *plateau* de G' aumenta com o aumento da concentração volumétrica. Os valores de *plateau* estão na mesma ordem de grandeza para concentrações semelhantes de P1 e P5. O valor de IPS diminui com o aumento da concentração, pois há menos água para mesma quantidade de massa, o que resulta em menor distância entre as partículas. A Figura 10-48 apresenta em forma de gráfico a relação das propriedades reológicas das suspensões com a propriedade física IPS.

Figura 10-48 – Relação da tensão de escoamento (Pa) e *plateau* de G' (Pa) com o IPS (µm) dos carbonatos de cálcio P1 e P5 puros.



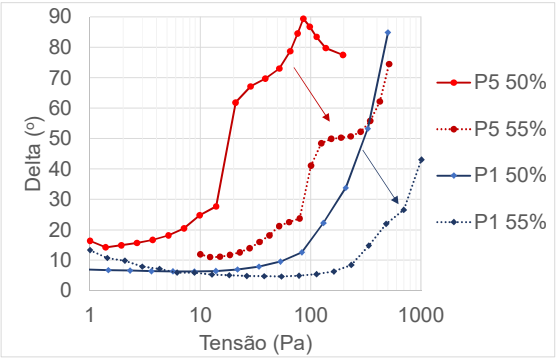
Fonte: elaborada pela autora.

Tanto a tensão de escoamento quanto o *plateau* de G' apresentam certa relação com o IPS (Figura 10-48), embora não apresente tendência clara, conforme já observado para suspensões de carbonato de cálcio semelhante ao estudado calculados pela

ensaio de fluxo de rampa de taxa de cisalhamento em geometria de placas paralelas (DAMINELI, 2013; DAMINELI et al., 2016).

A Figura 10-49 apresenta os dados do ensaio oscilatório por meio do ângulo delta, relação de G' e G'', conforme Equação 5.7. Se o ângulo delta é menor que 45º, há predominância do comportamento elástico. Pode-se observar que o aumento da concentração afasta a curva de delta para valores maiores de tensão para um mesmo valor de delta. As curvas de P1 apresentam crescimento mais suave do valor de delta com a tensão. Observa-se que a curva e P1 com concentração volumétrica de 50% e P5 com 55% se assemelham, embora os valores de IPS sejam diferentes.

Figura 10-49 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão, ângulo delta pela tensão oscilante. É evidenciada a diferença de concentração volumétrica, 50 e 55%, para P1 e P5.

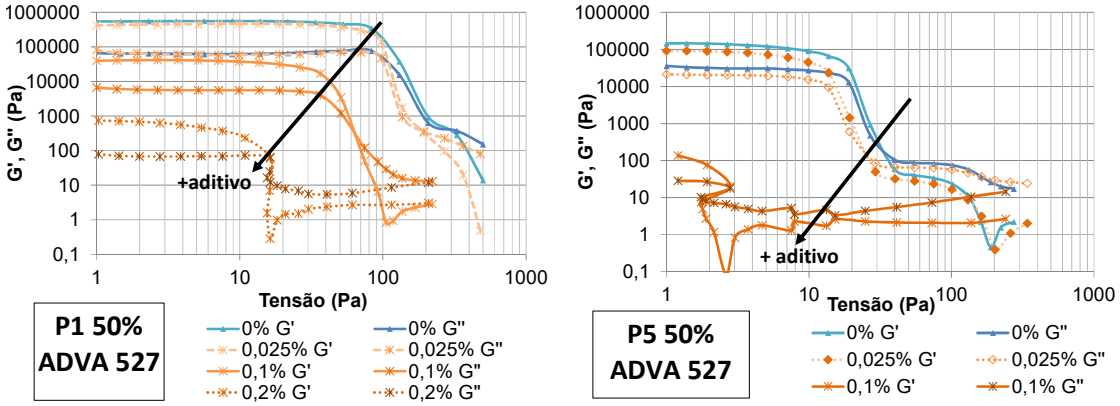


Fonte: elaborada pela autora.

10.3.2.2 **Acréscimo de aditivo - mesma concentração volumétrica**

Foram estudadas, nas duas concentrações, as alterações nas propriedades reológicas causadas pelo acréscimo de aditivos ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol. Inicia-se a análise na concentração de 50% e aditivo ADVA 527, para os pós P1 e P5, conforme Figura 10-50. São mostradas nos gráficos, em azul, as curvas das suspensões sem aditivos.

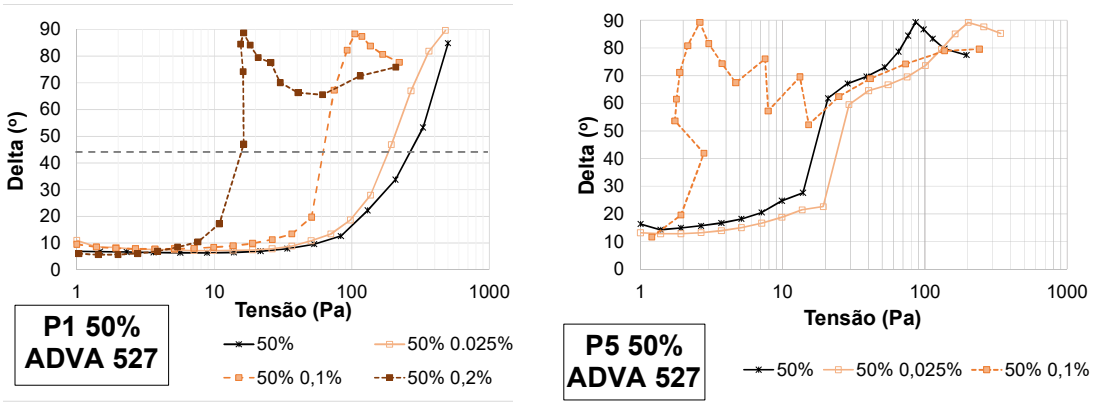
Figura 10-50 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão G' e G" (Pa), para mesma concentração volumétrica 50% e aditivo ADVA 527, para P1 e P5. Em azul, curvas das suspensões sem aditivos.



Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que para os dois pós, que a curva resposta do ensaio oscilatório é sensível ao acréscimo de aditivo, ambas os valores de G' e G" decrescem. A quebra da estrutura acontece em valores menores de tensão, logo, observa-se valores menores de tensão correspondentes a região de viscoelasticidade linear e a tensão de escoamento. Na mesma concentração de 50%, observa-se diferença na resposta para cada pó em relação a quantidade de aditivo adicionado. Por exemplo, na concentração de aditivo de 0,1%, P1 apresenta valores mais próximos da curva da suspensão pura do que para P5. A tensão de escoamento medida para P1 é 40 Pa enquanto para P5 é 2 Pa, na mesma concentração de aditivo 0,1%. Essa diferença acontece possivelmente pela diferença de área superficial dos pós, como a área de P5 é menor, menos aditivo é requerido para recobrir toda a superfície de uma mesma massa de pó. A Figura 10-51 apresenta esses resultados na forma do valor do ângulo delta, que relaciona G' e G", quanto mais próxima de 0º, mais elástico é o comportamento do material e quanto mais próximo de 90º, mais viscoso.

Figura 10-51 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão delta (°), para mesma concentração volumétrica 50% e aditivo ADVA 527, para P1 e P5. Em cinza, curvas das suspensões sem aditivos.



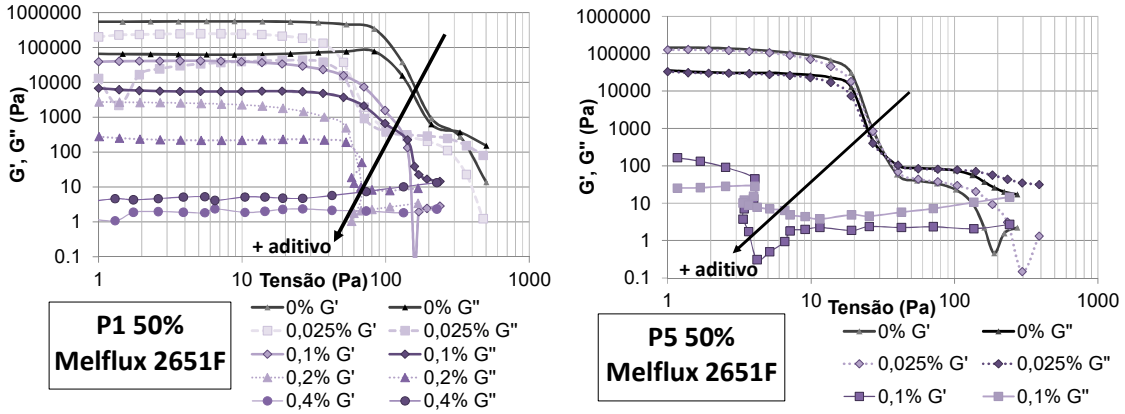
Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se novamente que o acréscimo de aditivo altera o comportamento reológico das suspensões. No caso de P1, para uma mesma tensão, maiores valores de delta são vistos para concentrações maiores de ADVA 527, ou seja, menos elástico é o comportamento do material. Embora a mobilidade eletroforética positiva na concentração 0,025% seja maior em módulo que para 0,1%, já negativa, a suspensão apresenta-se mais aglomerada. Isso possivelmente ocorre, pelo impedimento estérico do aditivo dispersante, que certamente adsorveu na superfície uma vez que essa passou a ser mais negativa (MIKANOVIC; JOLICOEUR, 2008; TOBORI; AMARI, 2003).

Já para P5, a concentração de 0,025% resulta em menores valores de delta para uma mesma tensão. Esse comportamento pode ser explicado pelo valor de mobilidade próximo de zero ($+7.10^{-5}$ m²/V.s), o que desfavorece a repulsão eletrostática. Possivelmente há também pouco aditivo adsorvido, visto valor positivo de mobilidade, e a repulsão estérica ainda não é evidente. Ao aumentar o valor da concentração para 0,1%, a suspensão se comporta de forma diferente, a tensão de escoamento é baixa (2 Pa), visualmente a suspensão é mais fluida, diferente das anteriores que eram mais viscoelásticas.

A Figura 10-52 apresenta os resultados para o aditivo Melflux 2651F, na concentração de 50% dos pós P1 e P5. Em preto e cinza, curvas das suspensões sem aditivos.

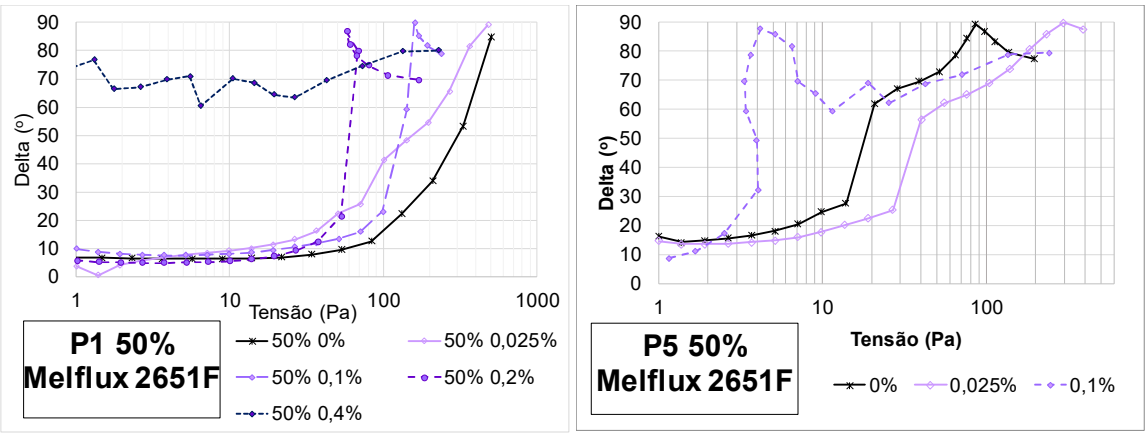
Figura 10-52 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão G' e G" (Pa), para mesma concentração volumétrica 50% e aditivo Melflux 2651F, para P1 e P5. Em preto e cinza, curvas das suspensões sem aditivos.



Fonte: elaborada pela autora.

Assim como visto para o aditivo dispersante ADVA 527 para os dois pós, o acréscimo de Mellfux 2651F resulta no decréscimo dos valores de G' e G" e menores valores de tensão no qual ocorre a quebra da estrutura. Para a concentração de aditivo 0,1%, P1 apresenta comportamento e valores mais próximos da curva da suspensão pura, se comparada a P5. A tensão de escoamento medida pelo método C para P1 é 60 Pa enquanto para P5 é 4 Pa, na mesma concentração de aditivo 0,1%. Novamente, essa diferença acontece possivelmente pela diferença de área superficial dos pós, como a área de P5 é menor, menos aditivo é requerido para recobrir toda a superfície de uma mesma massa de pó. A Figura 10-53 apresenta os resultados acima na forma do valor do ângulo delta.

Figura 10-53 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão delta (°), para mesma concentração volumétrica 50% e aditivo Melflux 2651F, para P1 e P5. Em preto, curvas das suspensões sem aditivos.



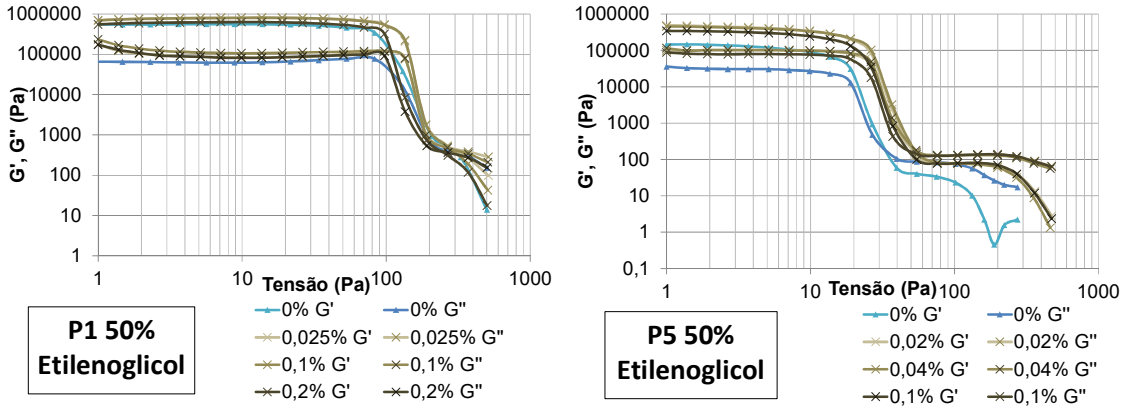
Fonte: elaborada pela autora.

É evidente que o acréscimo de aditivo altera o comportamento reológico das suspensões. No caso de P1, para uma mesma tensão aplicada, maiores valores de delta são vistos para concentrações maiores, exceto para a concentração 0,025%. Na concentração de 0,4%, valores de delta são maiores e próximos de 80º para todas as tensões, ou seja, o material apresenta comportamento viscoso, visualmente a suspensão parece líquida.

No caso de P5, é visto comportamento semelhante ao aditivo ADVA 527, a concentração de 0,025% resulta em menores valores de delta para uma mesma tensão se comparada a suspensão pura. Novamente, o comportamento pode ser explicado pelo valor de mobilidade, baixo e quase nulo (-4.10^{-5} m²/V.s), o que desfavorece a repulsão eletrostática. Ao aumentar o valor da concentração para 0,1%, a suspensão se comporta de forma diferente, a tensão de escoamento é baixa (4 Pa), visualmente a suspensão é bem mais fluida, próximo de um líquido.

A Figura 10-54 apresenta os resultados para o aditivo Etilenoglicol, na concentração de 50% dos pós P1 e P5. Em azul, curvas das suspensões sem aditivos.

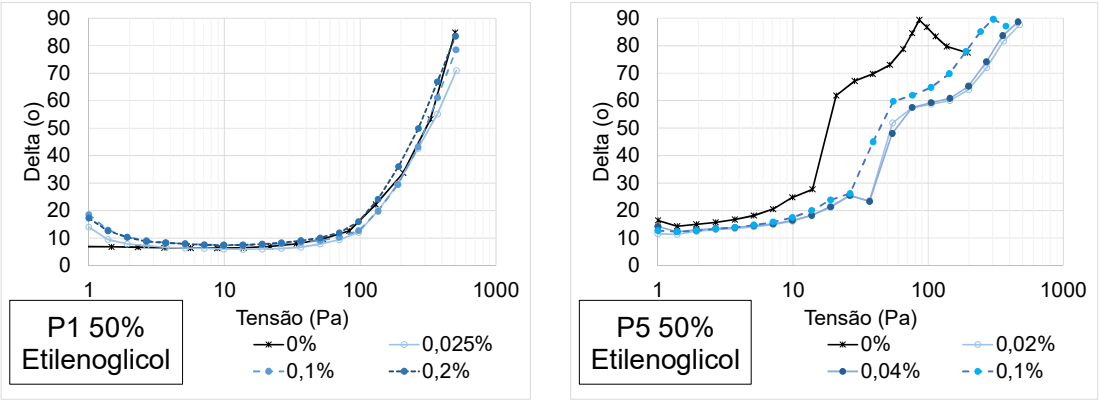
Figura 10-54 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão G' e G" (Pa), para mesma concentração volumétrica 50% e aditivo Etilenoglicol, para P1 e P5. Em azul, curvas das suspensões sem aditivos.



Fonte: elaborada pela autora.

Diferente dos comportamentos observados anteriormente, o acréscimo de etilenoglicol nas concentrações estudadas não diminui os valores de G' e G". No caso de P5, até houve aumento dessas variáveis. Para os dois pós, maiores valores de tensão de escoamento foram medidos para as suspensões com etilenoglicol. A Figura 10-55 apresenta os resultados acima na forma do valor do ângulo delta.

Figura 10-55 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão delta (°), para mesma concentração volumétrica 50% e aditivo Etilenoglicol, para P1 e P5. Em preto, curvas das suspensões sem aditivos

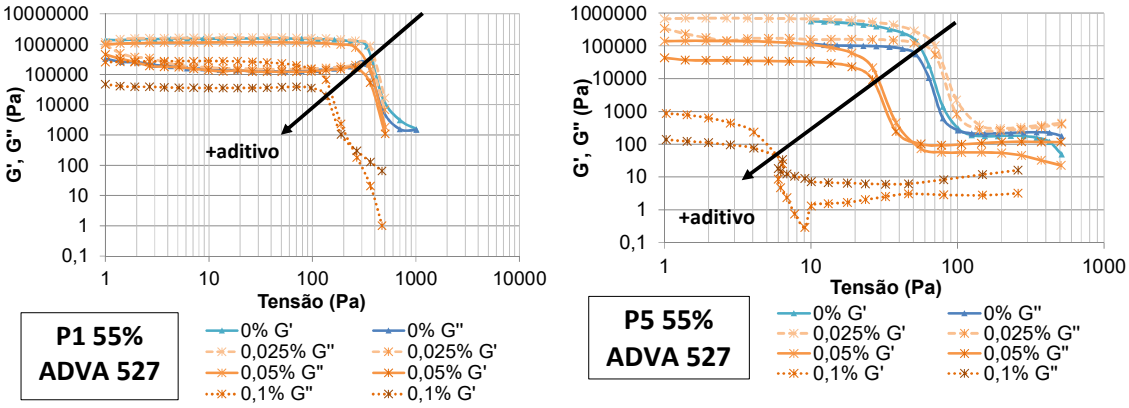


Fonte: elaborada pela autora.

No caso de P1, a adição de Etilenoglicol não afeta o comportamento reológico da suspensão nas concentrações estudadas, embora foi observada diminuição do ângulo de contato. Já no caso de P5, é observado para mesma tensão, menores valores de delta, ou seja, não foi observado comportamento dispersante como no caso de ADVA 527 e Melflux 2651F.

Apenas para os aditivos ADVA 527 e Melflux 2651F, foram feitos ensaios na concentração de 55%. A Figura 10-56 apresenta os resultados para o aditivo ADVA 527 para os pós P1 e P5. Em azul, curvas das suspensões sem aditivos.

Figura 10-56 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão G' e G" (Pa), para mesma concentração volumétrica 55% e aditivo ADVA 527, para P1 e P5. Em azul, curvas das suspensões sem aditivos.

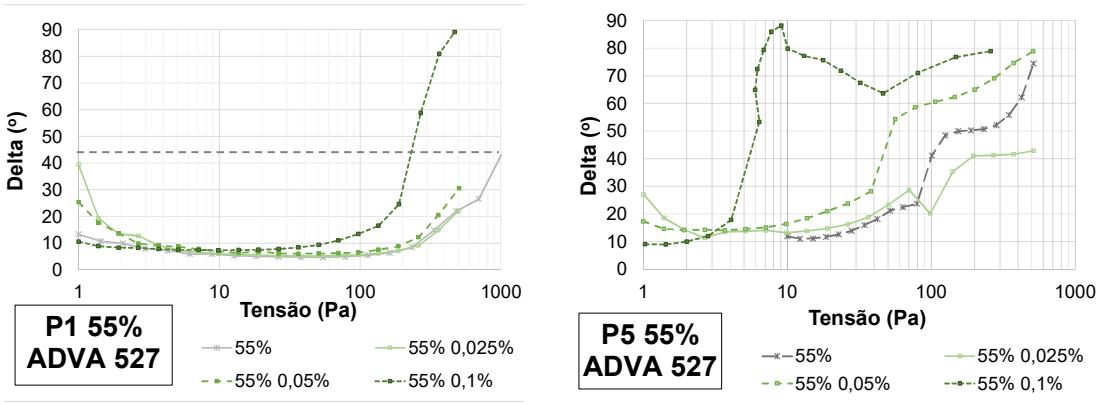


Fonte: elaborada pela autora.

Assim como visto na concentração menor de 50%, no geral, o acréscimo de ADVA 527 resulta na queda dos valores de G' e G", a quebra da estrutura acontece em

valores menores de tensão, logo, observa-se valores menores de tensão correspondentes a região de viscoelasticidade linear e a tensão de escoamento. No caso de P1, apenas para a concentração 0,1% é observado grande diferença na curva reológica. Nessa mesma concentração de 0,1% em P5, são observados valores uma ordem de grandeza menores de G' e G" e tensão de escoamento menor. Essa diferença acontece possivelmente pela diferença de área superficial dos pós, como a área de P5 é menor, menos aditivo é requerido para recobrir toda a superfície de uma mesma massa de pó e dispersar as partículas. A Figura 10-57 apresenta os resultados acima na forma do valor do ângulo delta.

Figura 10-57 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão delta (°), para mesma concentração volumétrica 55% e aditivo ADVA 527, para P1 e P5. Em cinza, curvas das suspensões sem aditivos.

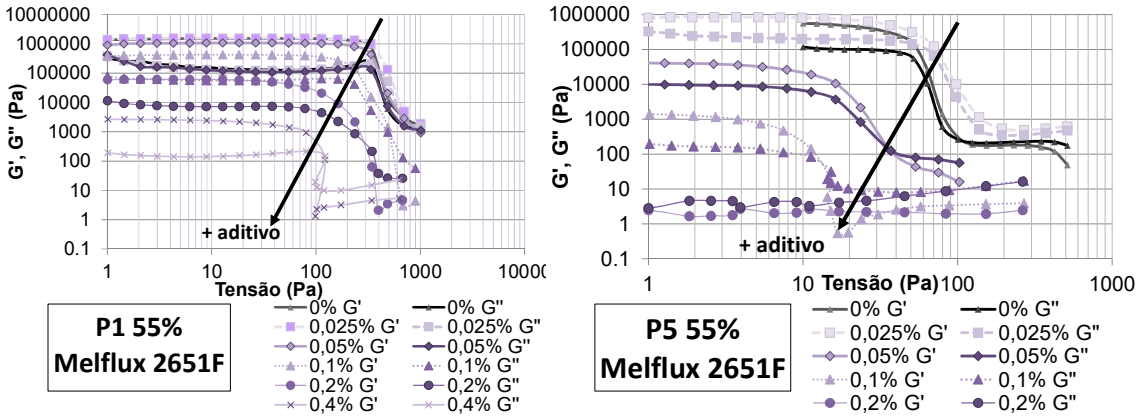


Fonte: elaborada pela autora.

No caso de P1, as baixas concentrações de 0,025% e 0,05% apresentam comportamento muito semelhante a suspensão pura. Com o aumento da concentração, para uma mesma tensão, são observados maiores valores de delta. Já para P5, é observado que para uma mesma tensão, maiores valores de delta são vistos para maiores tensões, exceto para alguns valores de 0,025%.

A Figura 10-58 apresenta os resultados para o aditivo Melflux 2651F, na concentração de 55% dos pós P1 e P5. Em preto e cinza, curvas das suspensões sem aditivos.

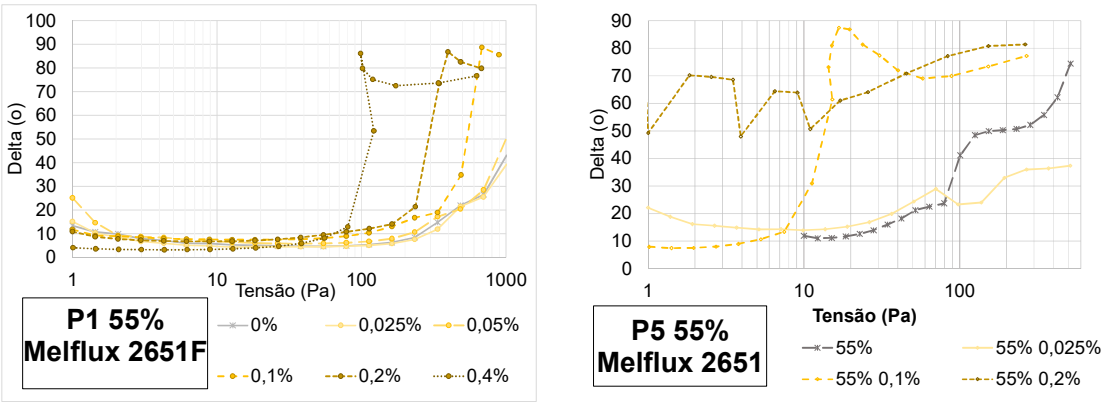
Figura 10-58 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão G' e G" (Pa), para mesma concentração volumétrica 55% e aditivo Melflux 2651F, para P1 e P5. Em preto e cinza, curvas das suspensões sem aditivos.



Fonte: elaborada pela autora.

No caso de P1, apenas a partir da concentração 0,1% é visto influência no comportamento reológico, a partir desse valor, quanto maior a concentração menores são os valores de G', G" e tensão de escoamento. Já para P5, a concentração de 0,025% apresenta formato semelhante a suspensão pura e, a partir da concentração 0,05%, menores valores de G', G" e tensões são observados. A Figura 10-59 apresenta os resultados acima na forma do valor do ângulo delta.

Figura 10-59 - Resposta do ensaio oscilatório de tensão delta (°), para mesma concentração volumétrica 55% e aditivo Melflux 2651F, para P1 e P5. Em cinza, curvas das suspensões sem aditivos.



Fonte: elaborada pela autora.

No caso de P1, para uma mesma tensão, são observados valores maiores de delta para maiores concentrações de Melflux 2651F. Para P5, a menor concentração de 0,025% apresenta parte inicial da curva mais viscosa que a suspensão pura, no entanto a partir de 70 Pa, esse comportamento inverte, maiores valores de delta são

medidos para a suspensão pura. Tal comportamento aconteceu para mesma concentração com o aditivo ADVA 527 (Figura 10-57). Na concentração de 0,2% a suspensão apresenta apenas valores acima de 45º, o material apresenta comportamento viscoso e tem aparência de líquido.

A Tabela 10-12 e Tabela 10-13 apresentam um resumo dos resultados apresentados anteriormente para os pós Profine 1 e Procarb 5, respectivamente, os valores do *plateau* de G' e tensão de escoamento nas duas concentrações volumétricas (50% e 55%), evidenciando o aditivo e sua concentração, e a mobilidade eletroforética.

Tabela 10-12 – Valores de plateau de G' e tensão de escoamento em diversas concentrações dos aditivos ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol para Profine 1 conc. vol. 50 e 55%.

	Concentração volumétrica	Aditivo	Conc. Aditivo (%massa)	*Plateau* de G' (Pa)	Tensão de escoamento (Pa)	Mobilidade Eletroforética (10^{-4} m²/V.s)
Profine 1	50%	-	-	$5,4x10^5$	90	5,6
		ADVA 527	0,025%	$4,5x10^5$	95	2,5
			0,10%	$4,0x10^4$	40	-0,5
			0,20%	$7,2x10^2$	16	-1,7
		Melflux 2651F	0,025%	$2,4x10^5$	36	3,6
			0,10%	$4,0x10^4$	50	1,8
			0,20%	$2,6x10^3$	50	-0,8
			0,40%	1,6	-	-2,4
		Etilenoglicol	0,025%	$7,7x10^5$	130	5,8
			0,10%	$7,8x10^5$	130	5,8
			0,20%	$6,1x10^5$	90	5,8
	55%	-	0,00%	$1,5x10^6$	336	5,8
		ADVA 527	0,025%	$1,6x10^6$	260	2,5
			0,05%	$1,1x10^6$	200	1,2
			0,10%	$2,7x10^5$	130	-0,5
		Melflux 2651F	0,03%	$1,5x10^6$	335	3,6
			0,05%	$1,0x10^6$	290	1,8
			0,10%	$4,1x10^5$	200	-0,8
			0,20%	$6,1x10^4$	200	-2,4
			0,40%	$2,5x10^3$	90	-3,3

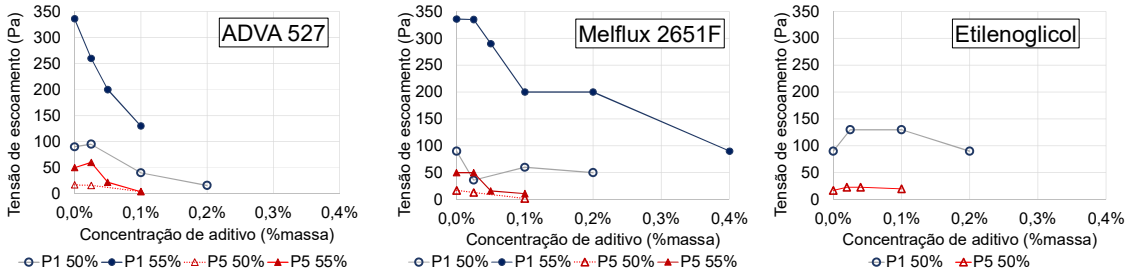
Tabela 10-13 - Valores de plateau de G' e tensão de escoamento em diversas concentrações dos aditivos ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol para Procarb 5, conc. vol. 50 e 55%.

Concentração volumétrica		Aditivo	Conc. Aditivo (%massa)	*Plateau* de G' (Pa)	Tensão de escoamento (Pa)	Mobilidade Eletroforética (10^{-4} m²/V.s)
Procarb 5	50%	-	-	$6{,}8 \times 10^4$	17	3,0
		ADVA 527	0,025%	$9{,}0 \times 10^4$	16	-0,7
			0,10%	$1{,}4 \times 10^2$	4	-2,6
		Melflux 2651F	0,025%	$1{,}2 \times 10^5$	13	-0,4
			0,10%	$1{,}6 \times 10^2$	2	-1,2
		Etilenoglicol	0,02%	$4{,}7 \times 10^5$	23	3,0
			0,04%	$4{,}4 \times 10^5$	23	3,0
			0,10%	$3{,}2 \times 10^5$	20	3,0
	55%	-	0,00%	$5{,}4 \times 10^5$	50	3,0
		ADVA 527	0,025%	$6{,}8 \times 10^5$	60	-0,7
			0,05%	$1{,}4 \times 10^5$	22	-1,9
			0,10%	$8{,}7 \times 10^2$	4	-2,6
		Melflux 2651F	0,025%	$8{,}4 \times 10^5$	50	-0,4
			0,05%	$4{,}0 \times 10^4$	16	-1,2
			0,10%	$1{,}4 \times 10^3$	11	-1,8
			0,20%	2,1	-	-2,3

10.3.2.3 **Comparação entre aditivos**

Comparou-se os efeitos dos aditivos. A Figura 10-60 apresenta valores da tensão de escoamento medidos para o mesmo aditivo, ADVA 527, Melflux 2651F ou etilenoglicol, segundo ensaios apresentados anteriormente e resumidos na Tabela 10-12 e Tabela 10-13.

Figura 10-60 – Tensão de escoamento reunidos para mesmo aditivo (ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol). Na legenda, o primeiro termo se refere ao pó, P1 ou P5, e o segundo termo ã concentração volumétrica da suspensão, 50% ou 55%.

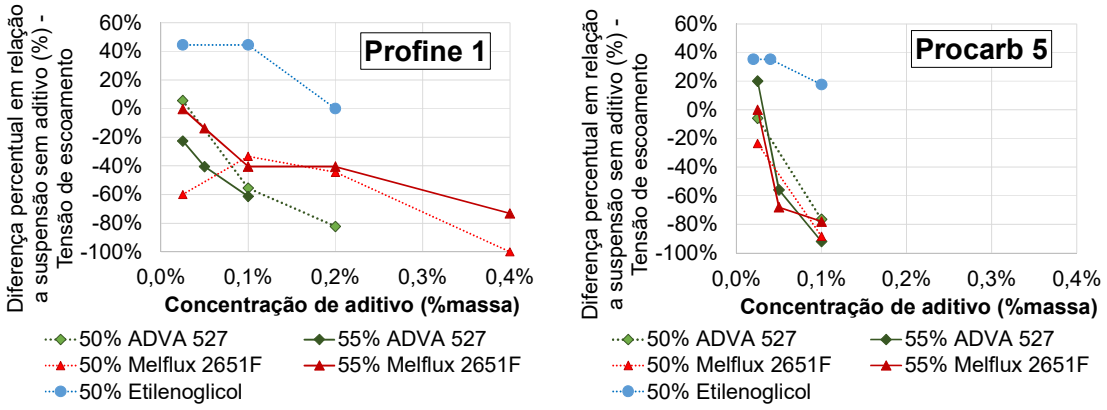


Fonte: elaborada pela autora.

Comparando os efeitos dos três aditivos em valores absolutos, percebe-se que os valores de tensão de escoamento de Profine 1 (P1) foram mais afetados pelos três aditivos do que Procarb 5 (P5), possivelmente devido sua maior área superficial. Enquanto o Etilenoglicol pouco altera o valor da tensão de escoamento para P5 ou

pouco aumenta para P1, ADVA 527 e Melflux 2651F diminuíram consideravelmente o valor da tensão de escoamento. Aparentemente os aditivos ADVA 527 e Melflux 2651F apresentaram maior efeito de dispersão para maiores concentrações e para o pó P1, pois os decréscimos de tensão são mais evidentes. O aditivo ADVA 527 aparenta ser mais eficiente quanto a diminuição do valor da tensão. Para investigar tais observações, foram feitas as diferenças percentuais da tensão de escoamento em relação a tensão de escoamento da suspensão sem aditivo, na concentração volumétrica correspondente, conforme Figura 10-61.

Figura 10-61 – Diferença percentual da tensão de escoamento em relação a tensão de escoamento da suspensão sem aditivo, na correspondente concentração volumétrica, para P1 e P5.

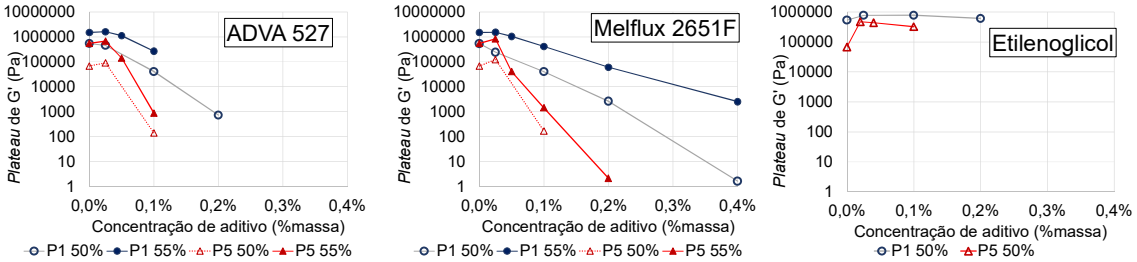


Fonte: elaborada pela autora.

Conforme observado na Figura 10-61, no caso de ADVA 527 e Melflux 2651F, o decréscimo do valor de tensão de escoamento foi percentualmente semelhante para as concentrações estudadas. No caso de P1, o aditivo ADVA 527 apresentou maiores quedas percentuais da tensão para mesma concentração de 0,2%, tornando-o mais eficiente. Já no caso de P5, a eficiência dos aditivos foi semelhante. O etilenoglicol apresenta apenas valores positivos de percentual, embora na maior concentração esse percentual diminuiu.

A mesma comparação realizada anteriormente foi feita em relação ao *plateau* de G’, conforme Figura 10-62.

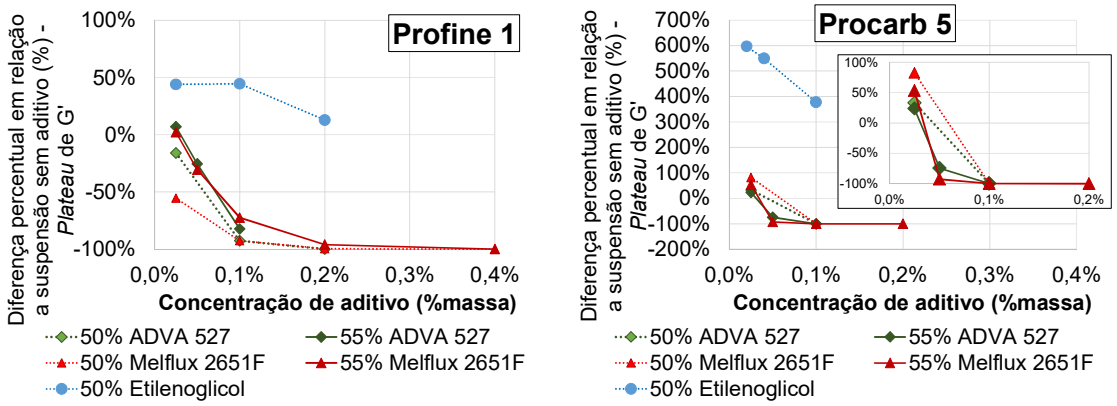
Figura 10-62 – *Plateau* de G' reunidos para mesmo aditivo (ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol). Na legenda, o primeiro termo se refere ao pó, P1 ou P5, e o segundo termo à concentração volumétrica da suspensão, 50% ou 55%.



Fonte: elaborada pela autora.

Comparando os efeitos dos três aditivos em valores absolutos, percebe-se que os valores de *plateau* de G' caem de forma semelhante para ADVA 527 e Melflux 2651F, porém aumentam para o Etilenoglicol. O *plateau* de G' é um indicativo do comportamento elástico da suspensão. No caso de ADVA 527 e Melflux 2651F, aparentemente, apresentam maiores efeitos para o carbonato de cálcio P5, devido a maior inclinação (atingem menores valores de *plateau* em concentrações menores) e variam de forma semelhante quanto a concentração volumétrica. Para concentrações mais baixas que 0,05%, pouca alteração da componente elástica G' é observada. Para investigar tais observações, foram feitas as diferenças percentuais do *plateau* de G' em relação ao *plateau* da suspensão sem aditivo, na concentração volumétrica correspondente, conforme Figura 10-63.

Figura 10-63 - Diferença percentual da tensão de escoamento em relação a tensão de escoamento da suspensão sem aditivo, na correspondente concentração volumétrica, para P1 e P5.



Fonte: elaborada pela autora.

Como observado anteriormente, etilenoglicol apresenta apenas valores positivos de percentual, embora com decréscimo. No caso de ADVA 527 e Melflux 2651F, o

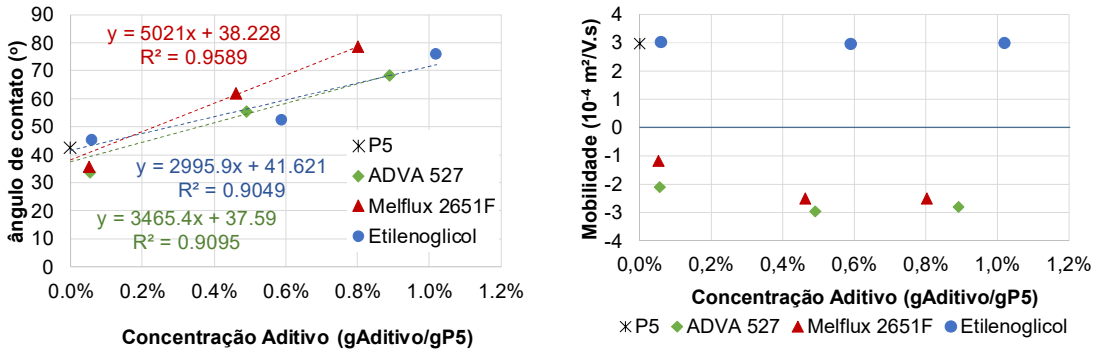
decréscimo percentual do *plateau* de G' foi maior para a concentração volumétrica menor (50%) em P1 e para maior concentração volumétrica (55%) para P5. Comparando P1 e P5, a queda do valor de *plateau* é mais acentuada para P5, que atinge valores constante em menores valores de concentração de aditivo.

10.4 Correlações: ângulo de contato, mobilidade e propriedades reológicas

Realizados os ensaios de ângulo de contato, de potencial zeta (mobilidade eletroforética) e reológicos, é possível fazer a correlações desses valores para mesma concentração de aditivo. Essas correlações foram feitas para o pó Procarb 5, uma vez que apenas para esse pó foram feitos os ensaios de ângulo de contato para os diferentes aditivos.

A Figura 10-64 reúne os valores de ângulo de contato e mobilidade utilizados para primeira correlação. No caso do ângulo de contato, a concentração de aditivo foi estimada a partir da quantidade de solução que embebeu o pó, medida após desencostar a tubo do líquido. Sabida a concentração da solução, foi possível calcular a massa de aditivo e dividir pela massa de pó seco utilizado (1,5 g). Todos os valores são apresentados na Figura 10-64. Em relação a mobilidade eletroforética, são apresentados apenas os valores nas mesmas concentrações de aditivos realizadas para o ângulo de contato (para curva completa, ver Figura 10-11).

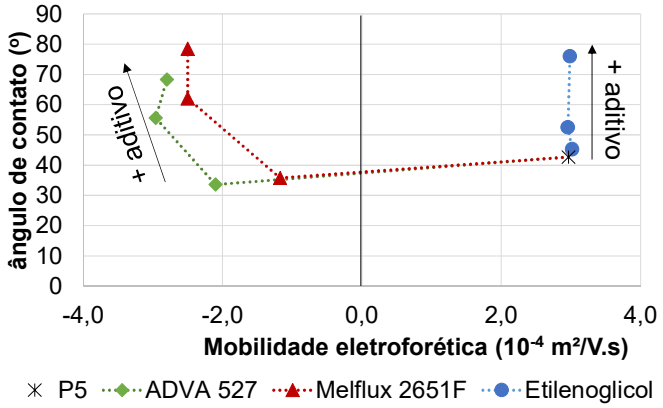
Figura 10-64 – Valores de ângulo de contato e mobilidade para as mesmas concentrações de aditivo ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol apenas para o Procarb 5.



Fonte: elaborada pela autora.

Com esses valores, foi possível traçar o gráfico de ângulo de contato em função da mobilidade eletroforética, conforme Figura 10-65.

Figura 10-65 – Ângulo de contato em função da mobilidade eletroforética para Procarb 5 nas mesmas concentrações de aditivos ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol

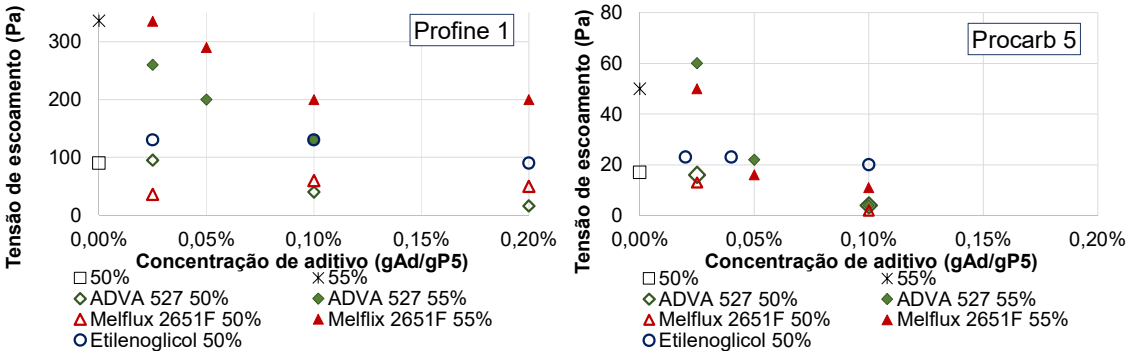


Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 10-65, não é observada tendência clara entre o valor de mobilidade eletroforética e ângulo de contato. O ensaio de mobilidade é realizado em suspensão muito diluída, 5% em concentração volumétrica, enquanto o ensaio de ângulo de contato o pó inicialmente está seco e é embebido pela solução, a concentração volumétrica é alta. No caso do Etilenoglicol, embora o aumento da concentração de aditivo o valor da mobilidade e sinal permanecem iguais, enquanto o ângulo de contato aumenta. É observado formato semelhante de das curvas de ADVA 527 e Melflux 2651F, o aumento de aditivo leva a maiores valores de ângulo enquanto leva a menores valores de mobilidade até certo valor constante.

Foi realizada correlação entre os resultados reológicos e a mobilidade eletroforética, tanto para Profine 1 quanto para Procarb 5. Os valores de mobilidade são apresentados na Tabela 10-12 e Tabela 10-13. A Figura 10-66 apresenta os resultados reológicos, tensão de escoamento em função da concentração de aditivos para Profine 1 e Procarb 5. Os gráficos estão em escala diferente quanto a tensão de escoamento.

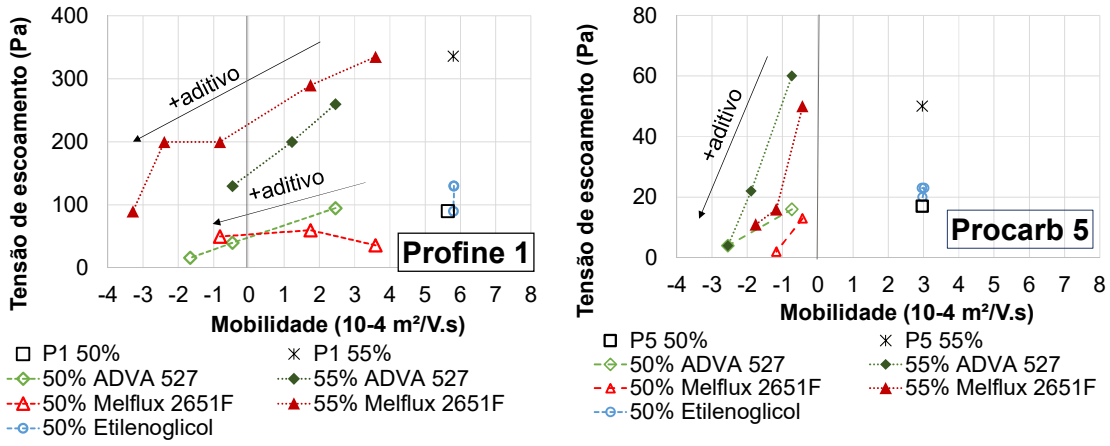
Figura 10-66 - Valores de tensão de escoamento para diferentes concentrações de aditivo ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol para Profine 1 e Procarb 5. Os gráficos estão em escala diferentes quanto a tensão de escoamento.



Fonte: elaborada pela autora.

Para os dois pós, como já comentado anteriormente, o etilenoglicol não afeta consideravelmente o valor da tensão de escoamento. No caso dos aditivos ADVA 527 e Melflux 2651F é observado queda no valor da tensão com o aumento da concentração de aditivo. A Figura 10-67 apresenta os valores de tensão de escoamento em função da mobilidade eletroforética para P1 e P5.

Figura 10-67 - Valores de tensão de escoamento em função da mobilidade eletroforética para Profine 1 e Procarb 5 nas mesmas concentrações de aditivos ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol. Os gráficos estão em escala diferentes quanto a tensão de escoamento.



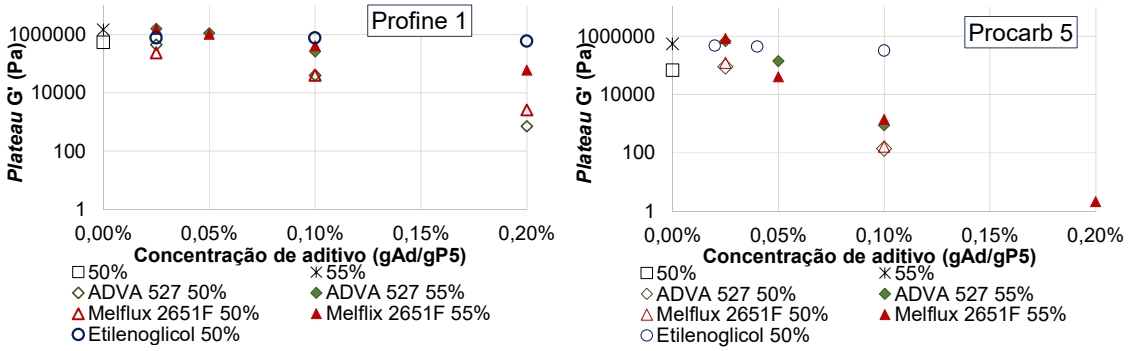
Fonte: elaborada pela autora.

No caso do etilenoglicol, pouca alteração é observada tanto na mobilidade quanto na tensão de escoamento. No caso dos aditivos ADVA 527 e Melflux 2651F, observa-se que o aumento da concentração de aditivos resulta em menores mobilidades e menores tensões de escoamento. Tal comportamento é possivelmente resultante da formação de carga elétrica na superfície dos calcários, visto que o sinal da mobilidade

passa de positivo para negativo, resultando na repulsão elétrica das partículas, mecanismo de estabilização conhecido como eletrostático.

A Figura 10-68 apresenta os resultados, *plateau* de G' em função da concentração de aditivos para Profine 1 e Procarb 5.

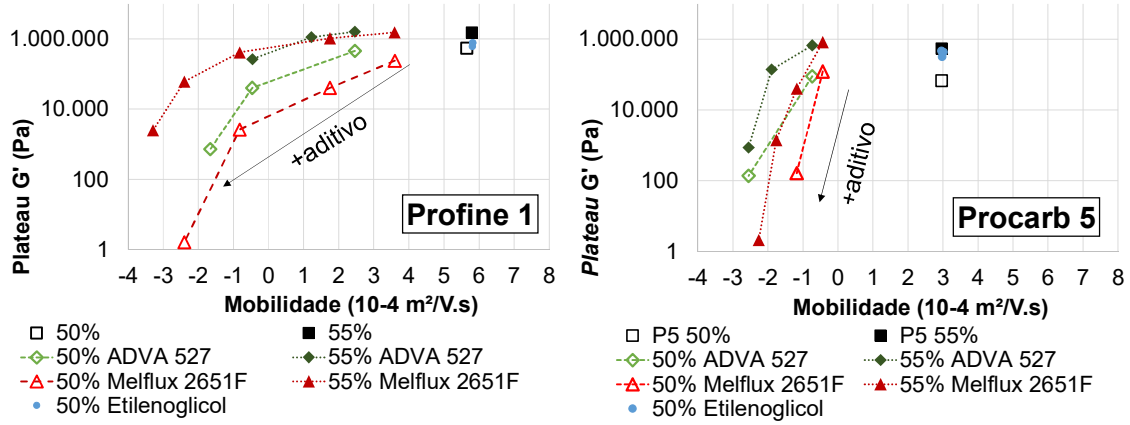
Figura 10-68 - Valores de *plateau* de G' para diferentes concentrações de aditivo ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol para Profine 1 e Procarb 5.



Fonte: elaborada pela autora.

Novamente, o etilenoglicol pouco altera o valor do *plateau* de G' para P1 e aumenta o valor para P5. Tanto a ADVA 527 quanto o Melflux apresentam queda no valor do *plateau* de G' com o aumento da concentração do aditivo, mais evidente para P5. A Figura 10-69 apresenta os valores de tensão de escoamento em função da mobilidade eletroforética para P1 e P5.

Figura 10-69 - Valores de *plateau* G' em função da mobilidade eletroforética para Profine 1 e Procarb 5 nas mesmas concentrações de aditivos ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol.

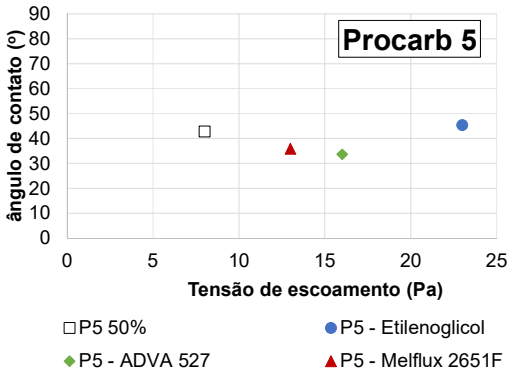


Fonte: elaborada pela autora.

O etilenoglicol não apresenta alterações tanto no valor de mobilidade quanto no plateau de G'. Tanto no caso do ADVA 527 quanto para Melflux 2651F, é observado que quanto maior a concentração de aditivo, menores valores de mobilidade eletroforética e de *plateau* de G'. Mesmo comportamento foi visto para a tensão de escoamento (Figura 10-67), possivelmente resultante do mecanismo de estabilização eletrostático.

Não foi possível correlacionar diretamente os resultados reológicos com ângulo de contato, pois as concentrações estudadas de no ensaio de ângulo (até 1%) foram muito maiores que os ensaios reológicos (até 0,4%). Apenas a concentração de aditivo no ensaio de ângulo de contato 0,015 g/ml (g aditivo/ml água) é proporcional a concentração 0,05% (g aditivo/g pó) para concentração volumétrica 50%, utilizada nos ensaios reológicos, conforme Figura 10-70.

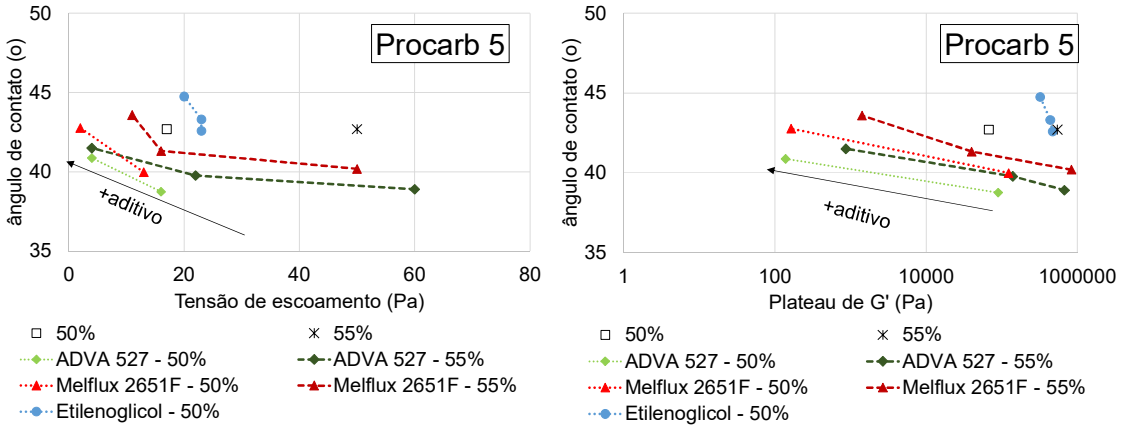
Figura 10-70 – Ângulo de contato em função da tensão de escoamento para os valores medidos efetivamente, apenas para o pó Procarb 5 na concentração volumétrica 50%.



Fonte: elaborada pela autora.

O valor da tensão de escoamento parece pouco depender do ângulo de contato, porém pela baixa quantidade de pontos, não é possível inferir qualquer comportamento. Foi feita extrapolação do valor do ângulo de contato em relação a concentração a partir das curvas apresentadas na Figura 10-64, todas as retas apresentaram boa correlação (R^2>0,9). A Figura 10-71 apresenta os valores de ângulo de contato estimados em função da tensão de escoamento e do *plateau* de G' para Procarb 5 nas duas concentrações volumétricas.

Figura 10-71 – Ângulo de contato estimado em função da tensão de escoamento e plateau de G' para Procarb 5 nas concentrações volumétricas 50% e 55%.



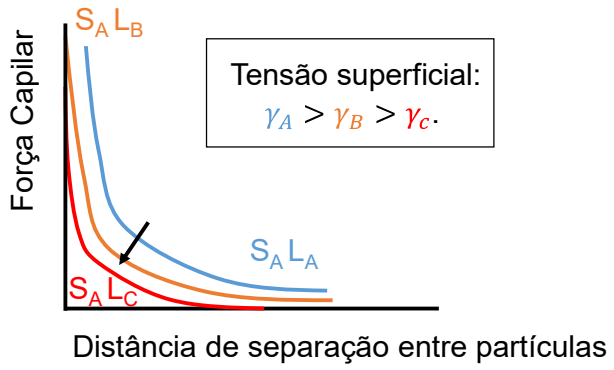
Fonte: elaborada pela autora.

Com os valores estimados de ângulo de contato, percebe-se menores valores de tensão de escoamento e *plateau* de G' em ângulos de contato maiores, proporcionais ao aumento da concentração de aditivo. De qualquer forma, é necessário realizar ensaios de ângulo de contato e reológicos nas mesmas concentrações para melhor análise.

10.5 Investigando hipótese proposta

Com os resultados obtidos e apresentados anteriormente de ângulo de contato, mobilidade eletroforética e reológicos para duas concentrações volumétricas, dois pós de carbonato de cálcio semelhantes e três aditivos em diferentes concentrações, foi possível investigar a hipótese proposta. Pela hipótese, supõe-se que a alteração da tensão superficial do líquido possa diminuir as forças capilares e assim influenciar o comportamento reológico de suspensões. A Figura 7-2, apresentada novamente no presente item como Figura 10-72, representa a possível alteração na curva de força capilar em função da distância entre partículas para um mesmo sólido (S_A) devido a modificação da tensão superficial (γ) dos líquidos A, B e C (L_A, L_B e L_C), sendo $\gamma_A > \gamma_B > \gamma_c$.

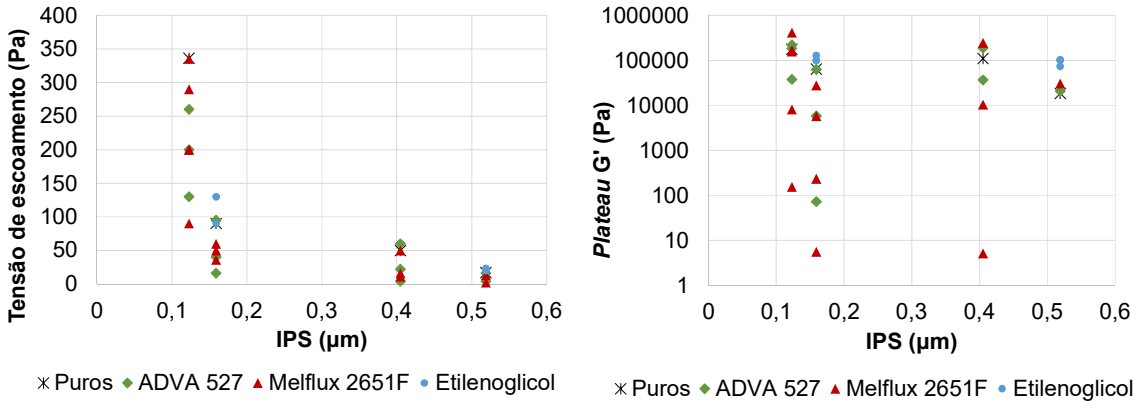
Figura 10-72 - Curva hipotética de alteração da força capilar devido a alteração da tensão superficial do líquido para mesmas partículas



Fonte: elaborada pela autora.

Como o sistema estudado é uma suspensão e as partículas não são esféricas, não é possível calcular diretamente o valor da força capilar para a Equação 2.2, que representa o cálculo da força capilar para um sistema simples de duas esferas, no qual depende tanto da tensão do líquido quanto do ângulo. No caso, a primeira aproximação feita é que o valor reológico seja dependente diretamente da força, dessa forma pode ser usado para representar a força capilar no gráfico da Figura 10-72. Assim sendo, a Figura 10-73 apresenta a tensão de escoamento e *plateau* de G' em função do IPS (distância média de separação entre as partículas) para os pós puros (P1 e P5) e com aditivos, nas diferentes concentrações volumétricas e diferentes concentrações de aditivos.

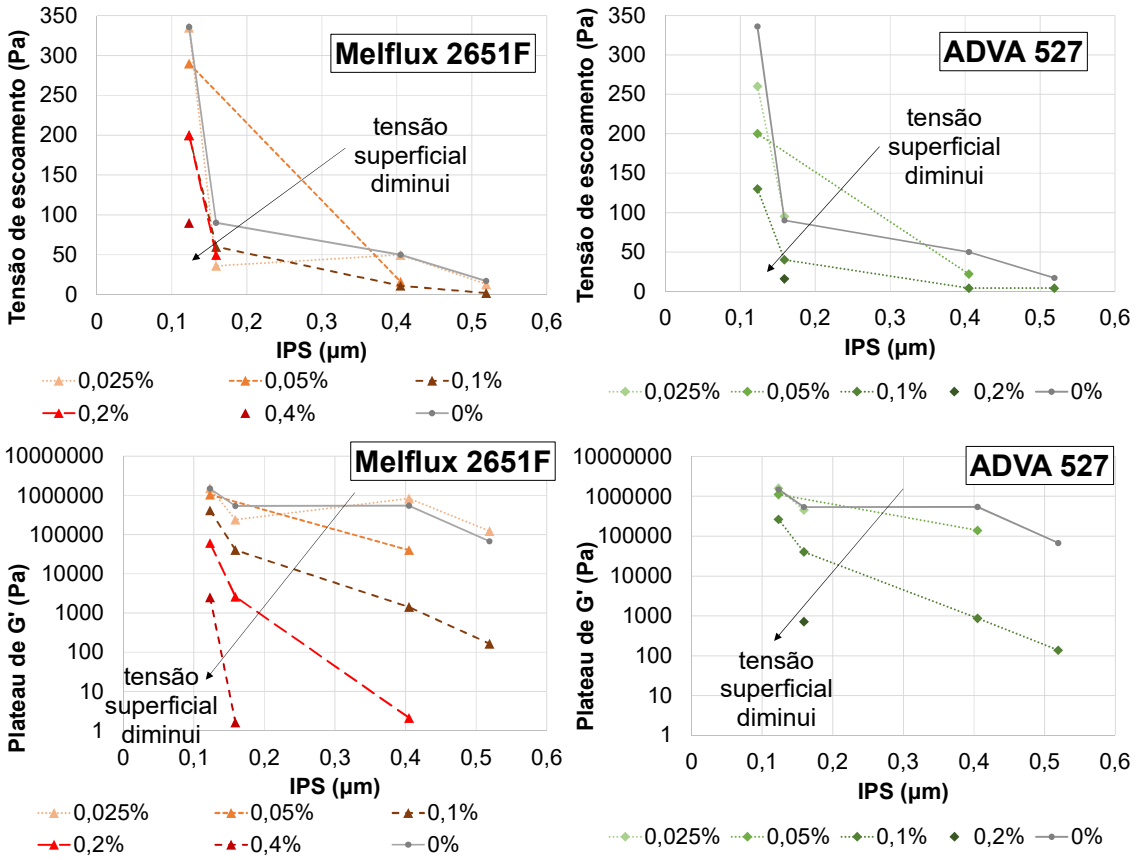
Figura 10-73 – Tensão de escoamento e *plateau* de G' em função do IPS separado por pós puros (P1 e P5) e pelos aditivos ADVA 527, Mellfux 2651F e Etilenoglicol.



Fonte: elaborada pela autora.

Aparentemente o gráfico tensão de escoamento vs. IPS apresenta formato muito semelhante à Figura 10-72, enquanto a curva de *plateau* G' parece mais distante. Contudo, as curvas estão agrupadas em função do aditivo, mas cada concentração de aditivo corresponde a uma tensão superficial do líquido, conforme Tabela 10-3. Assim sendo, a Figura 10-74 apresenta para o aditivo ADVA 527 e Melflux 2651F as curvas acima separadas por concentração de aditivo, pois cada concentração corresponde a um valor de tensão superficial.

Figura 10-74 - Tensão de escoamento e *plateau* de G' em função do IPS separado pela concentração dos aditivos ADVA 527 e Mellfux 2651F.



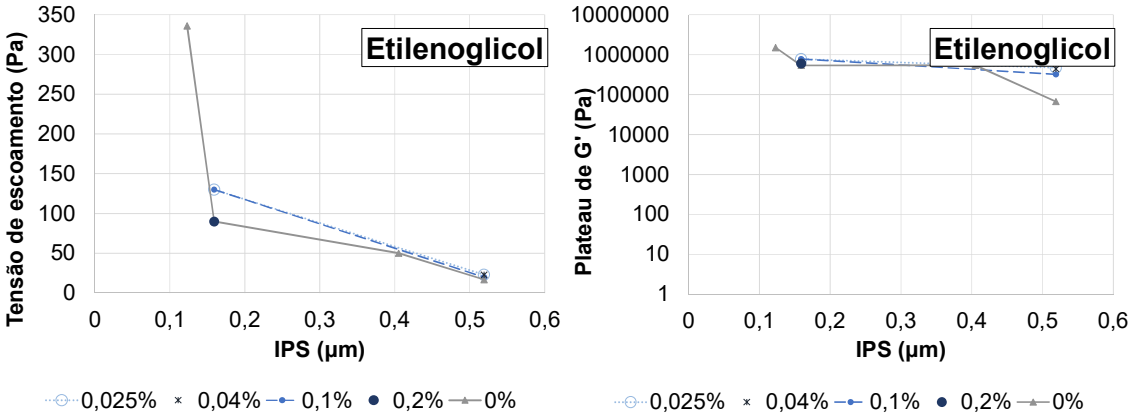
Fonte: elaborada pela autora.

Percebe-se comportamento próximo ao esperado (Figura 10-72) tanto para o Melflux 2651F e ADVA 527, quanto menor a tensão superficial menores valores de IPS e tensão de escoamento são vistos. Possivelmente esse comportamento também é influenciado pelo caráter dispersivo desses aditivos, visto pela modificação nos valores de mobilidade eletroforética (Figura 10-11) contribuindo com forças repulsivas de caráter eletrostático. Possivelmente esses aditivos ainda contribuam para

estabilização das partículas por forças estéricas, embora não foram feitos ensaios que tal característica fosse medida.

O aditivo etilenoglicol não apresentou modificação nos valores de mobilidade (Figura 10-11) e as soluções com esse aditivo apresentaram menores tensões superficiais (Tabela 10-3). Dessa forma, sua contribuição para força capilar pode ser dominantemente devido ao balanço tensão superficial e ângulo de contato, conforme hipótese. A Figura 10-75 apresenta os valores de tensão de escoamento e *plateau* de G' em função de IPS para ensaios com etilenoglicol em diferentes concentrações.

Figura 10-75 - Tensão de escoamento e *plateau* de G' em função do IPS separado pela concentração do aditivo Etilenoglicol.



Fonte: elaborada pela autora.

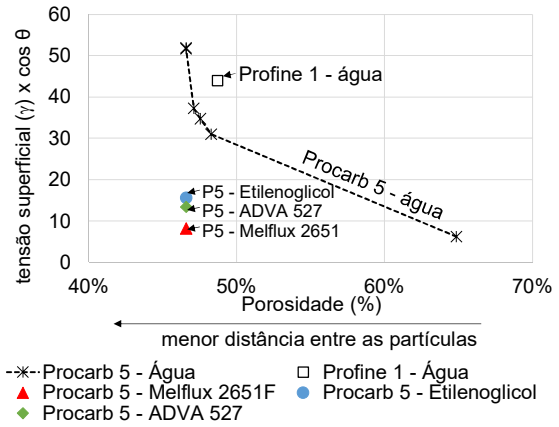
Neste caso, no entanto, não é notado comportamento semelhante aos aditivos anteriores ou a hipótese (Figura 10-72). Para diferentes concentrações de etilenoglicol, foram medidos diferentes valores de tensão superficial, no entanto os valores de tensão de escoamento foram pouco alterados ou se tornaram maiores.

A hipótese pode não ter sido totalmente contemplada e observada pela diversidade de forças que atuam na superfície das partículas quando em suspensões concentradas, não apenas a força capilar, uma vez que supôs-se que a tensão de escoamento fosse diretamente proporcional. Outra suspeita diz respeito ao próprio ensaio reológico. Sabe-se que o balanço entre as forças atuantes na superfície das partículas determina a estabilidade ou instabilidade da suspensão. Durante o fluxo, esse balanço afeta a distância entre as partículas alterando as respostas reológicas. No entanto, tem-se dúvida se o ensaio oscilatório de tensão seja um bom ensaio que

represente, dentre do balanço das forças, a contribuição da força capilar. Possivelmente, um ensaio reológico que mensure o comportamento na etapa de molhagem e mistura pode representar melhor a influência das forças capilares. Há ainda a possibilidade de se realizar ensaios em valores menores de IPS (mais concentradas), com concentrações maiores de aditivo etilenoglicol ou ainda se utilizar outro líquido, para verificar se a região de estudo corresponderia a essa hipótese.

Dessa forma, tentou-se traçar um gráfico semelhante a hipótese, porém considerando os resultados dos ensaios de ângulo de contato, uma vez que esse depende diretamente da ascensão do líquido pela força capilar. A força capilar foi representada pelo produto da tensão superficial e do cosseno do ângulo de contato, conforme Equação 2.2. A distância de separação entre as partículas foi representada pela porosidade da massa de pó presente no tubo. Utilizou-se dados pelo método de Washburn do presente trabalho para P1 e P5 puros e nas maiores concentrações (0,03 g/ml) de aditivos ADVA 527, Melflux 2651F e Etilenoglicol. Utilizando dados de Valencia e Pileggi (2017) no qual, para o mesmo pó Procarb 5, apresentam diferentes métodos de compactação da amostra no tubo, resultando em diferentes valores de ângulo de contato com água para diferentes porosidades. A Figura 10-76 apresenta o valor do produto tensão superficial e cosseno do ângulo de contato por valores de porosidade dos dados acima citados.

Figura 10-76 – Produto da tensão superficial e cosseno do ângulo de contato em função da porosidade medidos pelo método modificado de Washburn.



Fonte: elaborada pela autora com dados do presente trabalho e de Valencia e Pileggi (2017).

Observa-se que a curva de Procarb 5 com apenas água apresenta formato semelhante ao esperado. Embora também molhado por água (mesma tensão superficial), o carbonato de cálcio P1 não está sobre a curva de P5, por se tratar de um sólido diferente. Os aditivos apresentam-se abaixo da curva de P5, uma vez que resultaram em menores valores de tensão superficial.

Embora foram vistos comportamentos semelhantes a hipótese proposta, são necessários mais ensaios para completar as curvas acima analisadas, utilizar diferentes líquidos e/ou explorar outros ensaios reológicos que também representem as forças capilares atuantes nas suspensões.

11 Conclusões

Esse trabalho tem como proposta investigar a hipótese de que a modificação da tensão superficial do líquido possa favorecer o comportamento reológico de suspensões concentradas, uma vez que as partículas estão mais próximas e há a possibilidade do aumento da contribuição da força atrativa de capilaridade para a aglomeração. Argumenta-se que a diminuição da tensão superficial possa diminuir as forças de capilaridade, reduzindo a aglomeração e favorecendo a estabilidade da suspensão, para distância de separações menores.

Os pós escolhidos para formar a suspensão de estudo foram dois carbonatos de cálcio, Profine 1 (P1) e Procarb 5 (P5). A caracterização física, mineralógica e de superfície revelaram que esses pós são equivalentes, carbonatos de cálcio (calcitas) com baixo teor de compostos com magnésio (dolomita). Os pós se diferenciam apenas quanto ao formato e distribuição dos diâmetros de partículas, sendo o Profine 1 menor que o Procarb 5. Os aditivos escolhidos foram dois dispersantes de mercado de base de policarboxilato de éter para materiais cimentícios, ADVA 527 e Melflux 2651F, e o etilenoglicol, por apresentar menor tensão superficial que a água.

A análise de superfície foi dividida em ensaios de mobilidade eletroforética e de ângulo de contato. A análise da mobilidade eletroforética iniciou-se pela verificação do tempo de equilíbrio das cargas de superfície dos carbonatos de cálcio quanto à dissolução dos íons. Após acompanhamento por 24 horas intermitentes, verificou-se que a carga superficial é positiva e que os valores de pH são semelhantes para ambos, variando de 10 a 9, possivelmente devido a formação do bicarbonato. Embora os pós sejam equivalentes, o carbonato P5 apresentou valores menores de mobilidade em todos os tempos, possivelmente por apresentar menor área. Pode-se inferir que P1 e P5 equilibram as cargas de superfície com água em 5 e 4 horas, respectivamente.

Em seguida, a mobilidade dos pós foi verificada quanto a mudança do pH somente na porção básica, simulando suspensões cimentícias. Amostras com diferentes tempos de imersão em água apresentaram mudança semelhante da mobilidade eletroforética em função do pH, modificado por KOH. Valores de mobilidade de P1 sempre foram maiores. De forma geral, a mobilidade diminui inicialmente, possivelmente pela diminuição da carga superficial elétrica positiva pela adsorção de hidroxila ou aumento

da força iônica e consequente compressão da dupla camada elétrica. Entre pH 10 e 10,5, a mobilidade aumenta sem passar pelo zero. Possivelmente, a partir desse pH, o sistema seja governado pela solução de KOH sendo adicionada, pois há grande aumento da condutividade proporcional ao pH. Ao analisar o efeito do titulante utilizando soluções de NaOH e $Ca(OH)_2$, verificou-se que o íon cálcio é determinante do potencial. Analisando dados de literatura, foi vista grande variedade de valores de potencial zeta em função do pH, logo o balanço de cargas elétricas na superfície dos carbonatos de cálcio é complexo, aparentemente não depende diretamente do valor do pH, mas sim da concentração de íons de cálcio. Os dados medidos no presente trabalho parecem adequados, visto grande variedade dos dados de literatura, no entanto, deveriam ter sido realizadas medidas de acompanhamento simultâneo da contração dos íons cálcio, para melhor compreensão dos valores e comportamento da curva de mobilidade eletroforética.

Quanto a alteração da mobilidade devido à concentração de aditivo, verificou-se dois comportamentos. Para os dispersantes ADVA 527 e Melflux 2651F, o crescente acréscimo de aditivo resulta na diminuição da mobilidade eletroforética, que atinge valor nulo, torna-se negativa e atinge certo patamar. Evidencia-se a contribuição eletrostática de estabilização das partículas. O Etilenoglicol, por outro lado, não altera o valor de mobilidade.

A superfície dos pós também foi analisada quanto ao ângulo de contato pelo método de ascensão capilar (método modificado de Washburn). Verificou-se, primeiramente, que os três aditivos diminuem a tensão superficial quando em solução, sendo que os aditivos dispersantes apresentam maior redução. O aparato simplificado mostrou-se adequado, uma vez que os resultados foram reprodutíveis. O Procarb 5 apresentou menor ângulo de contato com água, possivelmente pela menor porosidade do sistema. Ensaios com baixa concentração de aditivos (0,0015 g/ml), resultaram em curvas de molhagem semelhantes ou mais inclinadas, ocasionando em ângulo de contato semelhante ou menor do que água pura. No entanto, para concentrações maiores de aditivo, calculou-se maiores ângulo de contato por esse método dinâmico, embora os aditivos diminuíram a tensão superficial do líquido.

Os ensaios reológicos foram divididos em duas partes. Na primeira parte foi feita exploração de duas geometrias e cinco ensaios reológicos a fim de selecionar conjunto geometria/método mais adequado para medidas com suspensões viscoelásticas. As geometrias estudadas foram placas paralelas e geometria do método de Vane. Para tal estudo, utilizou-se apenas suspensão de Profine 1. O ensaio reológico de rampa de taxa de cisalhamento apresentou resultados poucos repetitivos. Os ensaios de taxa de cisalhamento constante não foram conclusivos, pois não foi possível manter a taxa de cisalhamento constante. O ensaio de rampa de tensão de cisalhamento apresentou-se simples e promissor, no entanto, pela baixa compreensão dos resultados, optou-se por outro ensaio. O ensaio de fluência e recuperação mostrou-se satisfatório, no entanto requer altos tempos de medida. O ensaio escolhido foi o oscilatório de tensão na geometria tipo vane, no qual foi possível medir valores de tensão de escoamento de forma rápida.

Foram estudados os efeitos dos aditivos na segunda parte dos ensaios reológicos. Maiores concentrações volumétricas (50 para 55%), tanto de P1 quanto de P5, resultaram em maiores curvas de G’ e G”, além de aumentar o valor da tensão de escoamento medido. Em relação aos aditivos, obteve-se dois comportamentos. O acréscimo dos aditivos ADVA 527 e Melflux 2651F para uma mesma concentração volumétrica, levaram a menores valores de G’ e menores tensões de escoamento. No entanto, o etilenoglicol resulta em maiores valores de G’ e tensão de escoamento. Comparando os efeitos dos três aditivos em valores absolutos, percebe-se que o Profine 1 é mais afetado, possivelmente pela maior área específica.

Com os resultados de mobilidade eletroforética, ângulo de contato e ensaios reológicos, foi possível traçar correlações entre eles para mesma concentração de aditivo. Não há relação clara entre ângulo de contato e mobilidade eletroforética, possivelmente porque são sistemas disitintos, o ensaio de mobilidade é realizado em suspensões já diluídas enquanto o ensio de Washburn, a amostra está seca e então é molhada. Os ensaio reológicos e de mobilidade eletroforéticas mostraram relação apenas para os dispersantes, quanto menor foi o valor de mobilidade, menor foi a tensão de escoamento ou *plateau* de G’, devido repulsão elétrica das partículas pela formações de carga elétrica na superfície. A correlação entre os valores de ângulo de contato e medidas reológicas tiveram que ser estimadas, pois as concentrações no

ensaio de ângulo de contato foram superiores. Feita extrapolação, percebe-se menores valores de tensão de escoamento e *plateau* de G' para maiores valores de ângulo de contato.

A hipótese de que a diminuição da tensão superficial possa diminuir as forças de capilaridade, reduzindo a aglomeração e favorecendo a estabilidade da suspensão para distâncias cada vez menores entre partículas, foi analisada considerando primeiramente relação direta entre forças de capilaridade e medidas dos ensaios reológicos (tensão de escoamento e *plateau* de G'). Observa-se pelos gráficos de tensão de escoamento/*plateau* de G' versus IPS, que no caso de Melflux 2651F e ADVA 527, o formato é semelhante a hipótese, quanto menor foi a tensão superficial do líquido, menores valores das medidas reológicas de viscoelasticidade para menores distância entre partículas. No entanto, não foi observado tal comportamento para etilenoglicol, embora menores valores de tensão superficial. A hipótese pode não ter sido totalmente contemplada pela diversidade de forças que atuam na superfície, como eletrostáticas, além da força capilar.

Explorou-se a hipótese pelos ensaios de ângulo de contato, uma vez que a ascensão capilar depende diretamente de forças capilares. Utilizando dados de Valencia e Pileggi (2017) de medidas de ângulo de contato de P5 com água para diversas porosidades, traçou-se o gráfico do produto tensão superficial e ângulo de contato (proporcional a força capilar) em função da porosidade do tubo. Observa-se curva semelhante a hipótese para P5 e água. Os pontos referentes aos aditivos com mesmo pó P5 e ao P1 apresentam-se coerentes, por serem sistemas distintos de pó ou de tensão superficial. Outros ensaios devem ser feitos para completar as curvas.

Embora devam ser feitos mais ensaios e mais investigação, com o presente trabalho foi possível contribuir na metodologia de exploração das características de superfície, dispersão e reológicas de suspensões concentradas de carbonatos de cálcio. Tais contribuições podem ser reproduzidas para outros sistemas, a fim de avançar no entendimento e controle de suspensões concentradas presente em diferentes indústrias.

12 Sugestões para futuros trabalhos

As sugestões para futuros trabalhos podem ser divididas entre aquelas relacionadas às propriedades de superfície, ensaios reológicos para suspensões concentradas e sobre a investigação da hipótese.

Propriedades de superfície

- Explorar outros ensaios de caracterização de superfície, como Microscópio de Força Atômica em que é possível investigar forças estéricas;

Mobilidade eletroforética:

- Por se tratar de carbonato de cálcio, é interessante realizar ensaios de potencial zeta, seja de acompanhamento no tempo, titulação básica ou acréscimo de aditivo, juntamente com medidas simultâneas de concentração de cálcio, uma vez que esse é um íon determinante do potencial;

Ângulo de contato:

- O aparato simplificado baseado no método de Washburn mostrou-se adequado, no entanto, para aperfeiçoar o seu uso, ainda é necessário:
    - Explorar ensaios com outros pós, porosidades e líquidos;
    - Utilizar balança mais precisa para comparar resultados;
- Comparar os ensaios realizados no aparato simplificado com medidas em equipamentos comerciais;
- Explorar outros líquidos de referência para cálculo da constante geométrica C.

Propriedades reológicas

- Entender melhor os resultados do presente trabalho dos ensaios reológicos que foram descartados:
    - Rampa de taxa de cisalhamento: explorar na geometria tipo vane;
    - Ensaio de taxa de cisalhamento constante: explorar taxas maiores e menores, inicialmente em suspensões menos concentradas;

  - Rampa de tensão de cisalhamento: realizar mais ensaios com tensões de cisalhamento iniciais e taxa de aumento menores; explorar ensaios com desaceleração da rampa de tensão de cisalhamento;
  - Fluência e Recuperação: explorar ensaios múltiplos com maiores tensões e com maiores tempos tanto de fluência quanto de recuperação;
- Comparar resultados dos ensaios acima para mesmos sistemas;
- Correlacionar os valores de tensão de escoamento e viscosidade com modelos de previsão do comportamento reológico como de Interferência e YODEL.

<u>Investigação da hipótese</u>

- Explorar se a região de estudo corresponde à hipótese:
  - Ensaios reológicos com menores valores de IPS (mais concentradas);
  - Concentrações maiores de aditivo etilenoglicol;
  - Utilizar outros aditivos e tensoativos;
- Explorar outros parâmetros que representem as forças capilares atuantes nas suspensões, por exemplo ensaio reológico de mistura;
- Aplicar mesma metodologia de investigação para a combinação dos pós Profine 1 e Procarb 5 ou utilizar outros pós com características distintas;
- Entendido melhor a superfície do material carbonato de cálcio, que já não se mostrou simples, pode-se utilizar mesma metodologia em materiais e sistemas mais complexos, como sistemas cimentícios.

13 Referências bibliográficas

AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 60–76, Fevereiro 2017.

ALGHUNAIM, A.; KIRDPONPATTARA, S.; NEWBY, B. Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. **Powder Technology**, v. 287, p. 201–215, jan. 2016.

ALGHUNAIM, A.; ZHANG NEWBY, B. Influence of tube wettability on water contact angle of powders determined by capillary rise. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 492, p. 79–87, 5 mar. 2016.

ALROUDHAN, A.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta Potential of Intact Natural Limestone: Impact of Potential-Determining Ions Ca, Mg and SO4. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2016.

BARNES, H. A.; NGUYEN, Q. D. Rotating vane rheometry — a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 98, n. 1, p. 1–14, 15 mar. 2001.

BASF - THE CHEMICAL COMPANY. **Ficha técnica - Melflux®2651 F - High-performance superplasticizer for cement based construction materials**BASF - The Chemical Company, , 2008.

BELL, J. M.; CAMERON, F. K. The Flow of Liquids through Capillary Spaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 10, n. 8, p. 658–674, 1 jan. 1905.

BENHELAL, E. et al. Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 142–161, 15 jul. 2013.

BERRY, J. D. et al. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 226–237, Setembro 2015.

BIZZOZERO, J.; SCRIVENER, K. L. Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 159–169, Outubro 2015.

BÖRNER, A.; HERBIG, R. ESA measurement for electrophoretic deposition of ceramic materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 159, n. 2–3, p. 439–447, Dezembro 1999.

BRUCKMAN, V. J.; WRIESSNIG, K. Improved soil carbonate determination by FT-IR and X-ray analysis. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 1, p. 65–70, mar. 2013.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUTT, H.-J.; KAPPL, M. Normal capillary forces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 146, n. 1–2, p. 48–60, Fevereiro 2009.

CARVALHO, E. A. DE; ALMEIDA, S. L. M. DE. Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. **Série Estudos e Documentos - CETEM**, v. 41, 1997.

CERQUEIRA, A. DA S. **Uso de planejamento granulométrico para a preparação de dispersões aquosas para colagem em fitas de alumina.** text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 29 out. 2012.

DAKSKOBLER, A.; KOCJAN, A.; BOWEN, P. Predicting the yield stress of paraffin-wax suspensions. **Powder Technology**, v. 291, p. 1–6, Abril 2016.

DALTIN, D. **Tensoativos - química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2011.

DAMINELI, B. L. **Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas**. Tese de Doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2013.

DAMINELI, B. L. et al. Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: a route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 8–19, 2016.

DANG-VU, T.; HUPKA, J. Characterization of porous materials by capillary rise method. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 39, p. 47–65, 2005.

DELGADO, A. V. et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France. v. 309, n. 2, p. 194–224, Maio 2007.

DENG, D. et al. Rheology investigations on the influence of addition sodium polyacrylate to calcium carbonate suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 372, n. 1–3, p. 9–14, Dezembro 2010.

DEPALO, A.; SANTOMASO, A. C. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 371–379, Setembro 2013.

DINKGREVE, M. et al. On different ways of measuring “the” yield stress. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Viscoplastic Fluids\: From Theory to Application 2015 (VPF6). v. 238, p. 233–241, Dezembro 2016.

DÖRR, A.; SADIKI, A.; MEHDIZADEH, A. A discrete model for the apparent viscosity of polydisperse suspensions including maximum packing fraction. **Journal of Rheology**, v. 57, n. 3, 2012.

DRELICH, J.; FANG, C.; WHITE, C. L. Measurement of interfacial tension in Fluid-Fluid Systems. In: **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. New York: Marcel Dekker Inc., 2002. p. 3152–3166.

DUZYOL, S.; OZKAN, A. Effect of contact angle, surface tension and zeta potential on oil agglomeration of celestite. **Minerals Engineering**, v. 65, p. 74–78, Outubro 2014.

DZUY, N. Q.; BOGER, D. V. Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 29, n. 3, p. 335–347, 1 jun. 1985.

FAIRHURST, D.; LEE, R. W. The Zeta Potential & its Use in Pharmaceutical Applications - Part 1: Charged Interfaces in Polar & Non-Polar Media & the Concept of the Zeta Potential. **Drug Development & Delivery**, v. 11, n. 6, 2011.

FLATT, R. J. Dispersion forces in cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 3, p. 399–408, mar. 2004.

FLATT, R. J. et al. Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants. **Langmuir**, v. 25, n. 2, p. 845–55, 2009.

FLATT, R. J.; BOWEN, P. Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 4, p. 1244–1256, abr. 2006.

FLATT, R. J.; BOWEN, P. Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions: An Extension of the YODEL (Yield Stress mODEL). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1038–1044, Abril 2007.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. The Particle Crowding Index (PCI) and the InterParticle Separation Distance (IPS). In: **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions**. [s.l.] Springer US, 1994. p. 121–146.

GALET, L.; PATRY, S.; DODDS, J. Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 2, p. 470–475, 15 jun. 2010.

GCP APPLIED TECHNOLOGIES. **Ficha técnica - ADVA® - Aditivo Superplastificante (SP II) para concreto**GCP Applied Technologies, , 2015.

GUIMARÃES, K. L. **Singularidades associadas ao mecanismo de estabilização eletroestérico e seus efeitos sobre o comportamento reológico de suspensões concentradas**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

HEBERLING, F. et al. Structure and reactivity of the calcite–water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 2, p. 843–857, Fevereiro 2011.

HOFFMANN, S.; KOOS, E.; WILLENBACHER, N. Using capillary bridges to tune stability and flow behavior of food suspensions. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 44–52, Outubro 2014.

HU, L.; DONG, P.; ZHEN, G. Preparation of active CaCO3 nanoparticles and mechanical properties of the composite materials. **Materials Letters**, v. 63, n. 3–4, p. 373–375, Fevereiro 2009.

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of water–powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 39–59, jan. 2009.

HUNTER, R. J. **Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications**. Londres: [s.n.].

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition**. [s.l.] Academic Press, 2011.

JAINE, J. E.; MUCALO, M. R. Measurements of the wettability of catalyst support materials using the Washburn capillary rise technique. **Powder Technology**, v. 276, p. 123–128, Maio 2015.

KAUFMANN, J.; WINNEFELD, F.; ZURBRIGGEN, R. Polymer dispersions and their interaction with mortar constituents and ceramic tile surfaces studied by zeta-potential measurements and atomic force microscopy. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 604–611, Maio 2012.

KAUPPI, A.; ANDERSSON, K. M.; BERGSTRÖM, L. Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 1, p. 133–140, jan. 2005.

KIRCHBERG, S.; ABDIN, Y.; ZIEGMANN, G. Influence of particle shape and size on the wetting behavior of soft magnetic micropowders. **Powder Technology**, v. 207, n. 1–3, p. 311–317, Fevereiro 2011.

KIRDPONPATTARA, S.; PHISALAPHONG, M.; NEWBY, B. Z. Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 169–176, 1 maio 2013.

KOOS, E.; WILLENBACHER, N. Capillary Forces in Suspension Rheology. **Science**, v. 331, n. 6019, p. 897–900, 18 fev. 2011.

KUGGE, C.; DAICIC, J. Shear response of concentrated calcium carbonate suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n. 1, p. 241–248, 1 mar. 2004.

KUGGE, C.; VANDERHOEK, N.; BOUSFIELD, D. W. Oscillatory shear response of moisture barrier coatings containing clay of different shape factor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 25–31, 1 jun. 2011.

LAZGHAB, M. et al. Wettability assessment of finely divided solids. **Powder Technology**, 4th French Meeting on Powder Science and TechnologyPapers presented at the 4th French meeting on Powder Science and Technology. v. 157, n. 1–3, p. 79–91, Setembro 2005.

LYRA, J. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.

MACOSKO, C. W. **Rheology: Principles, Measurements, and Applications**. [s.l.] Wiley, 1994.

MARTINS, M.; LIMA, O.; LEAL FILHO, L. **Determinação de ângulo de contato pelo método de ascensão capilar: análise hidrodinâmica do sistema**. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais**...Gramado: 2009

MATTHEWS, G. P. et al. Wetting of agricultural soil measured by a simplified capillary rise technique. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 4, p. 817–823, Agosto 2008.

MCCARTNEY, L. N.; LEVINE, S. An improvement on Derjaguin's expression at small potentials for the double layer interaction energy of two spherical colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 30, n. 3, p. 345–354, 1 jul. 1969.

MIKANOVIC, N.; JOLICOEUR, C. Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 7, p. 907–919, jul. 2008.

MILLING, A. J. **Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications**. [s.l.] CRC Press, 1999.

MØLLER, P. C. F.; FALL, A.; BONN, D. Origin of apparent viscosity in yield stress fluids below yielding. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 87, n. 3, p. 38004, 2009.

MORSE, J. W. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: An overview. **Marine Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 91–112, Outubro 1986.

MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. **Earth-Science Reviews**, v. 58, n. 1–2, p. 51–84, jul. 2002.

MOULIN, P.; ROQUES, H. Zeta potential measurement of calcium carbonate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, n. 1, p. 115–126, Maio 2003.

OLIVEIRA, I. R. DE; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. Projeto da reologia de concretos refratários zero-cimento no sistema Al2O3-SiC-C. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 180–186, dez. 2001.

OLIVEIRA, I. R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 2ª ed. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PARSEGIAN, V. A.; ZEMB, T. Hydration forces: Observations, explanations, expectations, questions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 6, p. 618–624, Dezembro 2011.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 160–165, 2000.

PITOIS, O.; MOUCHERONT, P.; CHATEAU, X. Rupture energy of a pendular liquid bridge. **The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems**, v. 23, n. 1, p. 79–86, set. 2001.

RAHMAN, M. et al. Yield stress of cement grouts. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 61, p. 50–60, jan. 2017.

RAMEZANIANPOUR, A. A. et al. Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 10, p. 715–720, nov. 2009.

RIDI, F.; FRATINI, E.; BAGLIONI, P. Cement: A two thousand year old nano-colloid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 2, p. 255–264, Maio 2011.

SAMPAIO, J. A.; DE ALMEIDA, S. L. M. Calcário de Dolomito. In: **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. [s.l.] Adão Benvindo da Luz e Fernando Lins do CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2009.

SCHOELKOPF, J. et al. Practical observation of deviation from Lucas–Washburn scaling in porous media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1–3, p. 445–454, 9 jul. 2002.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. [s.l.] Artliber Ed., 2006.

SEDEV, R. Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 4, p. 310–316, Agosto 2011.

SIEBOLD, A. et al. Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 186, n. 1, p. 60–70, Fevereiro 1997.

SOENEN, H. et al. The multiple stress creep-recovery test: A detailed analysis of repeatability and reproducibility. **Road Materials and Pavement Design**, v. 14, n. sup1, p. 2–11, 2013.

SOMASUNDARAN, P.; AGAR, G. E. The zero point of charge of calcite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 24, n. 4, p. 433–440, Agosto 1967.

SONDI, I. et al. The electrokinetic properties of carbonates in aqueous media revisited. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 342, n. 1–3, p. 84–91, 15 jun. 2009.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. [s.l.] Freeman Press, 1996.

SUSANA, L.; CAMPACI, F.; SANTOMASO, A. C. Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique. **Powder Technology**, v. 226, p. 68–77, Agosto 2012.

TEIPEL, U.; MIKONSAARI, I. Determining Contact Angles of Powders by Liquid Penetration. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 21, n. 4, p. 255–260, 1 nov. 2004.

THAKKER, M. et al. Wettability measurement apparatus for porous material using the modified Washburn method. **Measurement Science and Technology**, v. 24, n. 12, nov. 2013.

TOBORI, N.; AMARI, T. Rheological behavior of highly concentrated aqueous calcium carbonate suspensions in the presence of polyelectrolytes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 215, n. 1–3, p. 163–171, 28 mar. 2003.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 37–50, 1997.

VALENCIA, G. A.; PILEGGI, R. G. Aparato para medidas de molhabilidade de pós baseado no método modificado de Washburn. **Cerâmica**, 2017.

VARGAFTIK, N. B.; VOLKOV, B. N.; VOLJAK, L. D. International Tables of surface Tension of Water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, p. 817–820, 1983.

VDOVIĆ, N. Electrokinetic behaviour of calcite—the relationship with other calcite properties. **Chemical Geology**, v. 177, n. 3–4, p. 241–248, 30 jul. 2001.

WÄSCHE, R.; NAITO, M.; HACKLEY, V. A. Experimental study on zeta potential and streaming potential of advanced ceramic powders. **Powder Technology**, v. 123, n. 2–3, p. 275–281, 11 mar. 2002.

WASHBURN, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. **Physical Review**, v. 17, n. 3, p. 273–283, 1 mar. 1921.

WEBB, P. **Volume and Density Determinations for Particle Technologists**Micromeritics Instrument Corporation, , fev. 2001.

WULFF-PÉREZ, M. et al. Bulk and interfacial viscoelasticity in concentrated emulsions: The role of the surfactant. **Food Hydrocolloids**, Food Colloids 2010: On the Road from Interfaces to Consumers. v. 25, n. 4, p. 677–686, jun. 2011.

YANG, W. et al. Rheological properties of dense natural cohesive sediments subject to shear loadings. **International Journal of Sediment Research**, v. 29, n. 4, p. 454–470, Dezembro 2014.

ZHANG, C. Hydration Force. In: WANG, Q. J.; CHUNG, Y.-W. (Eds.). . **Encyclopedia of Tribology**. [s.l.] Springer US, 2013. p. 1704–1708.

ZHANG, M.-H. et al. Measurement of yield stress for concentrated suspensions using a plate device. **Materials and Structures**, v. 43, n. 1–2, p. 47–62, 16 jan. 2009.

ZHOU, Z. et al. The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 43, n. 3, p. 651–671, 1 maio 1999.

ZHOU, Z.; SCALES, P. J.; BOGER, D. V. Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. **Chemical Engineering Science**, NEPTIS 8. v. 56, n. 9, p. 2901–2920, Maio 2001.

ZISMAN, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: **Contact Angle, Wettability, and Adhesion**. Advances in Chemistry. [s.l.] AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964. v. 43p. 1–51.